

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Veronika Janalíková

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů



Tepelné kapacity reálných značek ocelí v pevné fázi a tavenině

The heat capacities of real steel grades in solid and liquid phase

Autor práce: Veronika Janalíková

Vedoucí: Ing. Simona Zlá, Ph.D.

Konzultant: Ing. Monika Kawuloková, Ph.D.

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů

Zadání bakalářské práce

Student:

Veronika Janalíková

Studijní program:

B3909 Procesní inženýrství

Studijní obor:

3909R014 Procesní inženýrství a metody kontroly kvality

Téma:

Tepelné kapacity reálných značek ocelí v pevné fázi a tavenině
The heat capacities of real steel grades in solid and liquid phase

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše dané problematiky.
2. Metody termické analýzy (zejména metoda DSC).
3. Vlastní experimentální měření na reálných vzorcích ocelí.
4. Vyhodnocení naměřených dat, interpretace výsledků a závěry.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. ROSICKÝ, J. Termická analýza: Dočasná vysokoškolská učebnice. Vydání 1. Praha: MŠMT ČR, 1989. 160 s.
2. BOETTINGER, W.J., KATTNER, U.R., MOON, K.W., PEREPEZKO, J.H.: DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing. Washington: Special Publication 960-15. National Institute of Standards and Technology, 2006, 90 s.
3. COLL. OF AUTHORS. TG and MHTC manual version. France: Setaram; 2009.
4. ŽALUDOVÁ, M., SMETANA, B., ZLÁ, S., DOBROVSKÁ, J., ROSYPALOVÁ, S., KALUP, A., MICHALEK, K. Study of heat capacity of real steel grade. In METAL 2014 : 23rd International Conference on Metallurgy and Materials : conference proceedings : May 21st – 23rd 2014, Hotel Voronez I, Brno Czech Republic, EU [CD-ROM]. Ostrava : Tanger, 2014, s. 559-563.
5. KOMOROVÁ, L., IMRIŠ, I. Termodynamika v hutnictví. 2. vyd. Bratislava: Alfa, 1992. 289 s.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Simona Zlá, Ph.D.**

Konzultant bakalářské práce: Ing. Monika Kawuloková, Ph.D.

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právníkové nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám.

Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

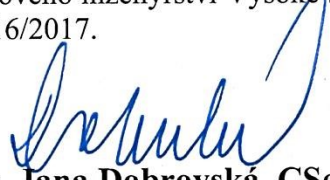
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 11. 2016


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- беру на vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 28. 4. 2017



Veronika Janalíková

Tímto bych ráda vyjádřila poděkování své vedoucí bakalářské práce, Ing. Simoně Zlé, Ph.D., za odborné vedení, za všechny její rady a připomínky, vstřícnost, a za čas, který této práci věnovala. Dále bych ráda poděkovala své konzultantce, Ing. Monice Kawulokové, Ph.D., za ochotu a cenné rady. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za podporu a trpělivost.

Tato bakalářská práce byla vypracována v rámci projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – Program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Práce vznikla dále při řešení projektu č. TA03011277 „Výzkum a vývoj v oblasti numerických a materiálových analýz tuhnutí oceli s aplikačním výstupem pro optimalizaci technologie plynulého odlévání oceli v inovativních rozměrech sochorů“ za finanční podpory TAČR.

Tato bakalářská práce vznikla při řešení projektu č. 17-18668S „Komplexní experimentální výzkum vybraných vlastností kvaternárních a quinárních systémů Fe-C-O-X(Y), (X, Y=Cr, Ni) za vysokých teplot“ za finanční podpory GAČR.

Bakalářská práce byla vypracována s finanční podporou studentského projektu č. SP2017/59 „Experimentální a teoretické studium vybraných termofyzikálních a termodynamických vlastností multikomponentních anorganických systémů“.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá stanovením tepelné kapacity (resp. „apparent heat capacity“) dvou reálných značek ocelí (oceli A a B), které se liší zejména obsahem uhlíku, ale také dalších legujících prvků. Teoretická část bakalářské práce popisuje obecné možnosti teoretického a experimentálního stanovení tepelných kapacit ocelí. V praktické části je uveden postup vlastního stanovení tepelné kapacity ocelí, a to jak v oblasti pevné fáze, tak v oblasti taveniny. Experimentální hodnoty tepelné kapacity byly získány s využitím metody DSC, která je jednou z nejběžnějších metod pro stanovení termodynamických vlastností nejen kovových systémů. Pro měření je využit vysokoteplotní kalorimetr Setaram MHTC 96 Line vybaveným unikátním 3D DSC senzorem. Experimentální stanovení je doplněno teoretickými výpočty pomocí softwaru Thermo-Calc. Výsledky jsou uvedeny v závěrečné části práce a jsou zde diskutovány rozdíly mezi teoreticky stanovenými a experimentálně naměřenými hodnotami. Je zde také uvedeno porovnání mezi hodnotami tepelné kapacity oceli A a oceli B.

Klíčová slova: ocel, tepelná kapacita, diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), Setaram MHTC 96 Line, Thermo-Calc

Abstract

The bachelor thesis deals with determination of heat capacity (“apparent heat capacity”) of two selected real steel grades (steel A and B), which differ mainly in their carbon content, but also in the content of other alloying elements. The theoretical part of the thesis describes general methods for obtaining heat capacities of steels. Both computational options and experimental ones are presented here. The practical part is focused on the description of the process of measuring heat capacities of steels in both solid and liquid phase. The experiment is performed by using the DSC method, which is one of the most common methods for determining thermodynamic properties not only of metal systems. For measuring the high temperature calorimeter Setaram MHTC 96 Line with unique 3D DSC sensor is used. The experiment is supported by theoretical calculations using Thermo-Calc software. In the last part of the bachelor thesis the results are presented, in which the comparison between theoretically obtained and experimentally measured values is discussed. There is also a comparison between heat capacity values of steel A and steel B.

Key words: steel, heat capacity, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Setaram MHTC 96 Line, Thermo-Calc

Obsah

1 ÚVOD	2
2 TEORETICKÁ ČÁST	3
2.1 Systémy na bázi železo – uhlík, oceli	3
2.1.1 Železo a jeho modifikace.....	3
2.1.2 Binární systém železo – uhlík.....	4
2.1.3 Oceli	5
2.2 Tepelná kapacita	7
2.3 Možnosti teoretického stanovení tepelné kapacity.....	8
2.4 Možnosti experimentálního stanovení tepelné kapacity	11
2.4.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	11
2.4.2 Metoda „continuous“	12
2.4.3 Metoda „stepwise“	13
2.4.4 Metoda „drop“	14
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	15
3.1 Experimentální materiál	15
3.2 Experimentální zařízení	16
3.3 Podmínky experimentálního měření tepelných kapacit	18
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	21
4.1 Tepelná kapacita oceli A	21
4.1.1 Tepelná kapacita oceli A do 1300 °C	21
4.1.2 Tepelná kapacita oceli A nad 1300 °C.	25
4.2 Tepelná kapacita oceli B.....	27
4.2.1 Tepelná kapacita oceli B do 1300 °C	27
4.2.2 Tepelná kapacita oceli B nad 1300 °C.....	30
4.3 Porovnání tepelných kapacit ocelí A a B	33
5 ZÁVĚR	37
6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	39
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A VELIČIN.....	42
8 SEZNAM TABULEK	44
9 SEZNAM OBRÁZKŮ	45

1 ÚVOD

Oceli se v dnešní době řadí k nejdůležitějším materiálům vůbec. Využívají se zejména ve stavebnictví, ale také ve strojírenství, energetice či lékařství. Přestože se vyvíjí stále nové a nové materiály (např. slitiny na bázi hořčíku, titanu, niklu apod.), oceli s nimi drží krok; neustále se mění jejich složení a zavádí se nové technologie výroby. Z hlediska vývoje a výroby je velmi podstatné znát jejich termofyzikální a termodynamické vlastnosti [1, 2, 3].

Znalost termofyzikálních a termodynamických vlastností ocelí poskytuje přehled o jejich chování. Mezi takové vlastnosti řadíme mimo jiné i tepelnou kapacitu. Tepelná kapacita má v termodynamice velký význam. Je důležitou charakteristikou procesu výměny tepla mezi látkami. Z hlediska praxe je tepelná kapacita využívána zejména jako vstupní data do numerických modelů teplotního pole konkrétní značky odlévané oceli. Znalost tepelné kapacity také vede k nastavení optimálních podmínek procesu kontinuálního odlévání oceli [4, 5].

Tepelné kapacity ocelí lze experimentálně stanovit např. metodou DSC (diferenční skenovací kalorimetrie, [21]). Tato metoda umožňuje popsat tepelnou kapacitu konkrétní oceli za určitých podmínek v závislosti na teplotě. Experimentální stanovení je ale jak časově, tak finančně velice náročné, a proto je k dispozici jen velmi málo dat tepelné kapacity ocelí. Z tohoto důvodu je vhodné se na experimentální stanovení tepelných kapacit zaměřit.

V praxi je velice účinné podpořit experimentálně získané hodnoty také teoretickým výpočtem. Pro teoretické stanovení teplotních závislostí tepelných kapacit kovových systémů se využívají simulační programy, např. software Thermo-Calc [6]. Simulační softwary v sobě mají integrované databáze obsahující informace o mnoha prvcích a jejich slitinách.

Hlavním cílem předkládané bakalářské práce je experimentální stanovení tepelných kapacit dvou reálných značek ocelí s využitím metody DSC. Dílčí cíle byly definovány následovně:

- teoretický výpočet tepelných kapacit ocelí s využitím softwaru Thermo-Calc,
- porovnání experimentálně naměřených a teoreticky vypočítaných tepelných kapacit,
- porovnání teplotních závislostí (hodnot) tepelných kapacit dvou reálných značek ocelí.

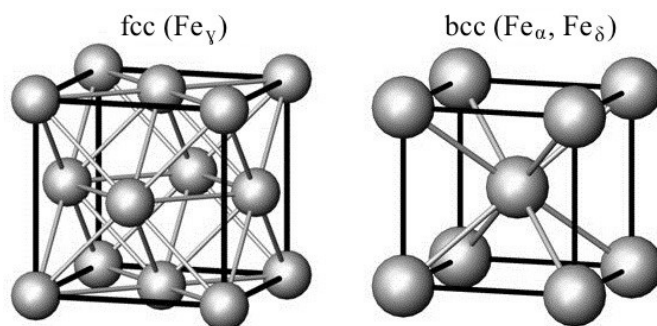
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Systémy na bázi železo – uhlík, oceli

Mimořádný význam binární soustavy železo – uhlík spočívá zejména v tom, že udává základní informace o chování dvou velmi důležitých skupin technických materiálů, a to ocelí a litin. I přes existenci a vývoj stále nových a nových typů konstrukčních materiálů zůstávají jak oceli, tak i litiny velmi důležitými a často používanými technickými materiály. V následujících podkapitolách jsou uvedeny základní informace o čistém železe, o jeho slitinách s uhlíkem, a nakonec jsou blíže popsány oceli, které jsou předmětem studia této bakalářské práce [1].

2.1.1 Železo a jeho modifikace

Železo je stříbrolesklý, měkký a tvárný kov s poměrně malou pevností. Ve své elementární formě však v přírodě téměř neexistuje, běžně se vyskytuje ve formě rud. Železo je kovem polymorfním, má tedy několik krystalografických modifikací: α , γ a δ . Železo α (Fe_α) je nízkoteplotní modifikací železa. Má mřížku kubickou, prostorově centrovanou (bcc), a je stabilní pod teplotou 911°C . Do teploty 760°C (Curieho bod) má Fe_α feromagnetické vlastnosti, nad touto teplotou je ale ztrácí a stává se paramagnetickým. V rozmezí teplot $911\text{--}1392^\circ\text{C}$ se železo vyskytuje v modifikaci γ (Fe_γ), kdy má mřížku kubickou, plošně centrovanou (fcc). Železo δ (Fe_δ) je stabilní při vysokých teplotách ($1392\text{--}1536^\circ\text{C}$) a má mřížku, stejně jako Fe_α , kubickou, prostorově centrovanou (bcc) [1]. Stručný náčrt krystalických mřížek je znázorněn na obrázku 1.

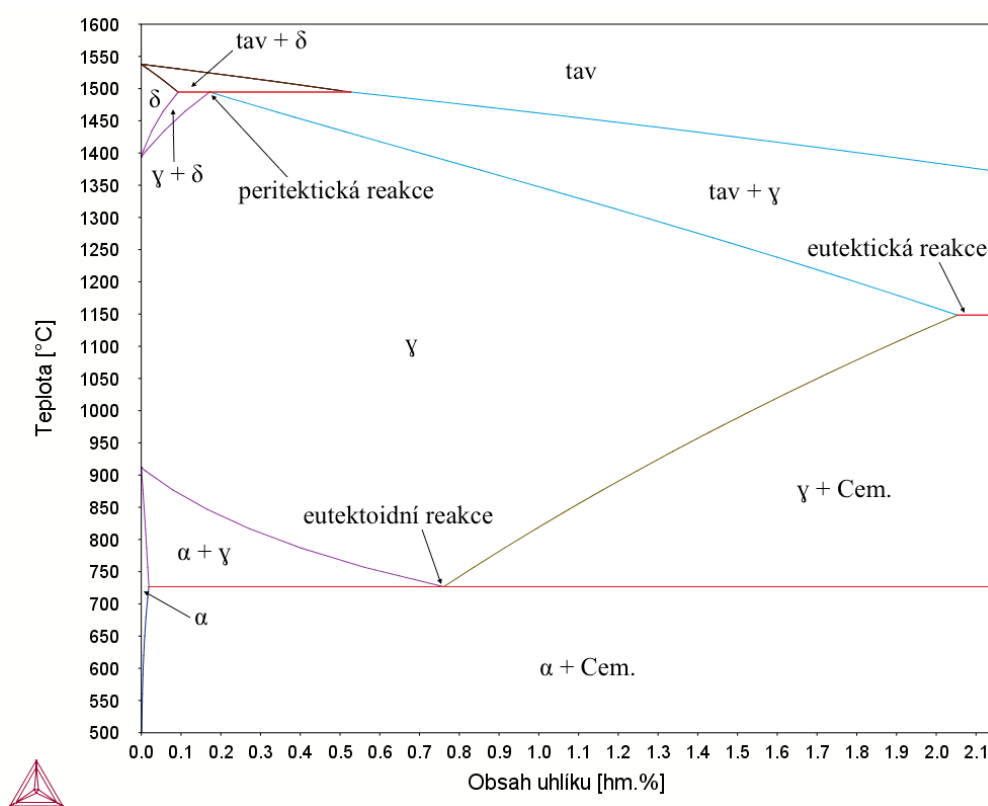


Obrázek 1: Prostorové modely krystalických mřížek [7]

Průmyslově vyráběné čisté železo nemá v praxi příliš velký význam. Mnohem využitelnějšími jsou slitiny železa s dalšími prvky, zejména s uhlíkem.

2.1.2 Binární systém železo – uhlík

Uhlík výrazně ovlivňuje vlastnosti železa. Tvoří s ním intersticiální tuhé roztoky s omezenou rozpustností uhlíku. Po překročení rozpustnosti uhlíku v tuhém roztoku se uhlík vylučuje jako samostatná fáze. Uhlík nad mezí rozpustnosti může být přítomen jako čistý uhlík ve formě grafitu – v takovém případě se jedná o stabilní soustavu železo – uhlík, která má svůj význam zejména při posuzování změn při tuhnutí a chladnutí litin a surových želez. Při nízkých obsazích tvoří uhlík intersticiální sloučeninu Fe_3C , neboli cementit. Soustava Fe - Fe_3C se označuje jako soustava metastabilní (obrázek 2) a podle této soustavy tuhnou a chladnou zejména oceli, které jsou předmětem této bakalářské práce [1, 8, 9].



Obrázek 2: Metastabilní diagram Fe – Fe_3C [6]

Metastabilní soustavu železo – uhlík popisuje její rovnovážný diagram (obrázek 2). Svislá osa je osou teploty. Na vodorovné ose je uveden obsah uhlíku až do hodnoty cca 2,14 hm.%. Slitiny, které obsahují do 2,14 hm.% uhlíku, se nazývají oceli, slitiny obsahující více, než 2,14 hm.% uhlíku nazýváme litinami [1]. V rovnovážném diagramu metastabilní soustavy (obrázek 2) se objevují čtyři jednofázové oblasti:

- tavenina – kapalná fáze v oblasti nad křivkou likvidu
- δ -ferit – intersticiální tuhý roztok uhlíku v Fe_δ

- austenit – intersticiální tuhý roztok uhlíku v Fe_γ
- ferit – intersticiální tuhý roztok uhlíku v Fe_α [9].

V binární metastabilní soustavě železo – uhlík probíhají u ocelí (tj. obsah uhlíku do 2,14 hm.%) dvě důležité reakce: eutektoidní a peritektická.

Eutektoidní reakce, která probíhá při teplotě 727 °C, je přeměnou austenitu na směs dvou fází – feritu a cementitu (v diagramu označen jako Cem.). Tato směs se nazývá perlit. Schématický zápis eutektoidní reakce je [1, 10]:



Při peritektické reakci, která probíhá při teplotě 1499 °C, dochází k přeměně směsi taveniny a tuhého roztoku δ na tuhý roztok γ – austenit. Peritektickou reakci lze zjednodušeně zapsat takto [1, 10]:



Jak již bylo řečeno, slitiny železa s uhlíkem, které obsahují pod 2,14 hm.% uhlíku, jsou označeny jako oceli. Bakalářská práce se zabývá studiem tepelných kapacit ocelí, a proto budou oceli v následující kapitole blíže specifikovány.

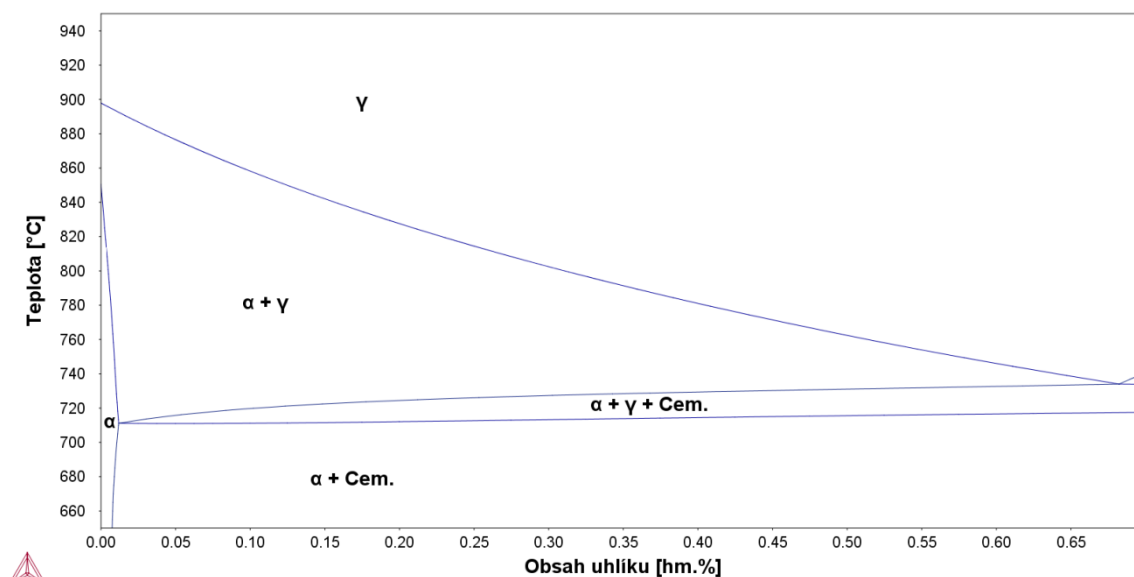
2.1.3 Oceli

Oceli jsou díky své rozmanitosti a širokým možnostem použití nejvýznamnější skupinou slitin železa. Jsou, a patrně i v blízké budoucnosti zůstanou, nejdůležitějším materiálem pro výrobu strojních součástí a strojních i stavebních konstrukcí, využití si však najdou i ve zdravotnictví nebo energetice [2].

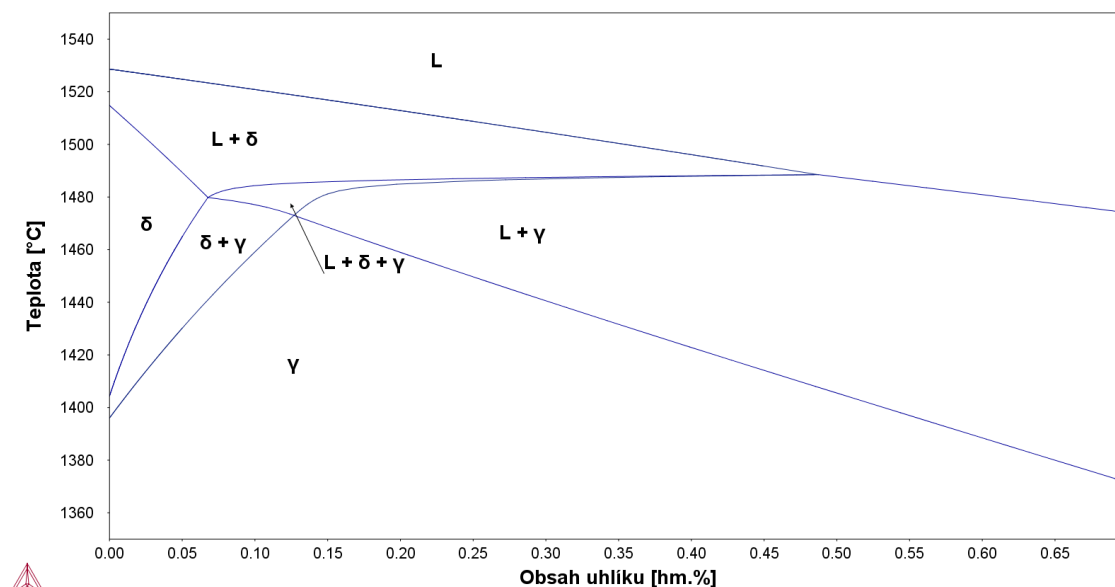
Oceli jsou systémy železa, uhlíku a dalších legujících prvků. Mezi prvky žádoucí se řadí kupříkladu mangan, křemík, chrom, nikl a jiné. Tyto prvky jsou do ocelí přidávány za účelem zlepšení jejich vlastností. Oceli obsahují i nežádoucí prvky, které vlastnosti ocelí převážně zhoršují. Jedná se například o síru, kyslík, fosfor, vodík a jiné. Tyto prvky se do ocelí mohou dostat během metalurgických pochodů [8].

Chování reálných ocelí se od metastabilní soustavy $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ liší, a to zejména vlivem doprovodných prvků, které se v ocelích vyskytují. Pro konkrétní oceli o přesném požadovaném složení nejsou fázové diagramy běžně k dispozici. Jednou z možností získání těchto diagramů jsou výpočetní programy, např. software Thermo-Calc [6]. Na základě

literární rešerše vyplynulo, že se fázový diagram reálné oceli od metastabilní soustavy Fe - Fe₃C značně liší, a to jak ve vysokoteplotní, tak v nízkoteplotní oblasti (obrázek 3 a 4).



Obrázek 3: Fázový diagram reálné oceli v nízkoteplotní oblasti



Obrázek 4: Fázový diagram reálné oceli ve vysokoteplotní oblasti

Jak je patrné z obrázků 3 a 4, po zadání konkrétního složení oceli se tvar diagramu změní. Posouvají se hranice fázových přeměn, teploty přeměn jednotlivých fází a také dochází k tvorbě třífázových oblastí (u obecného diagramu Fe - Fe₃C jsou max. dvoufázové). Z tohoto důvodu je důležité zabývat se termodynamickými vlastnostmi v souvislosti s rozdílným chováním reálných kovových systémů, např. ocelí. Pro formulaci termodynamických zákonů a k popisu termodynamických jevů jsou důležité např. následující

veličiny: termodynamická teplota (teplota fázových transformací), teplo, práce, energie (vnitřní energie, entalpie, Helmholtzova volná energie, Gibbsova energie). Vedle těchto veličin je zapotřebí i dalších odvozených veličin pro popis konkrétních termodynamických systémů (např. tepelná kapacita látek).

2.2 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita má v termodynamice velký význam. Je důležitou charakteristikou procesu výměny tepla mezi látkami.

Tepelná kapacita vyjadřuje množství tepla, které je třeba dodat z okolí, aby se homogenní jednosložková soustava neměnila ani své skupenství, ani chemické složení, zahřála o jednotku teploty. Čím je tepelná kapacita vyšší, tím více tepla je třeba dodat soustavě [11, 12].

Střední tepelná kapacita \bar{C} je definována jako množství dodaného tepla do soustavy, aby se ohřála z teploty T_1 na teplotu T_2 . Je dána následujícím vztahem [11]:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} \quad [J \cdot K^{-1}] \quad (3)$$

Jelikož střední tepelná kapacita závisí na teplotách T_1 a T_2 , je pro přesnější definici tepelné kapacity zavedena pravá tepelná kapacita C , která je definována jen na základě diferenciálního (tj. velmi malého) množství tepla dQ , potřebného na diferenciální zvýšení teploty dT . Pravá tepelná kapacita je matematicky formulována vztahem [11, 13, 14]:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad [J \cdot K^{-1}] \quad (4)$$

Vztah mezi střední a pravou teplotní kapacitou je vyjádřen následující rovnicí:

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad [J \cdot K^{-1}] \quad (5)$$

Při teplotní změně látky obecně dochází ke změně jejího objemu a tlaku, rozlišujeme tedy tepelné kapacity při stálém objemu C_V a stálém tlaku C_p . Je možné je vyjádřit následujícími rovnicemi [11]:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad [J \cdot K^{-1}] \quad (6)$$

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad [J \cdot K^{-1}] \quad (7)$$

Pro kondenzované soustavy (tj. tuhé a kapalné látky) platí, že při dodání tepla je objemová změna velmi malá, a tudíž je možno předpokládat, že [11, 13, 14]:

$$C_p \cong C_v \quad (8)$$

Tepelná kapacita se řadí mezi extenzivní veličiny, což znamená, že závisí na velikosti soustavy. Aby byl vliv velikosti soustavy vyloučen, může být tepelná kapacita vztažena na jednotku hmotnosti nebo na jednotku látkového množství látky. Tepelná kapacita vztažená na hmotnost látky m se nazývá specifická, nebo také **měrná tepelná kapacita c** . Je to množství tepla, které musí být do soustavy dodáno, aby se jednotkové množství ohřálo o jednotku teploty. Měrná tepelná kapacita je formulována následujícím vztahem [11, 12]:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad [J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}] \quad (9)$$

Tepelná kapacita vztažená na jednotku molárního množství n se nazývá **molární tepelná kapacita C_m** . Jedná se o množství tepla, které je potřeba soustavě dodat, aby se teplota jednoho molu látky zvýšila o jeden stupeň teploty. Je možno ji zapsat následujícím vztahem [11, 12]:

$$C_m = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad [J \cdot K^{-1} \cdot mol] \quad (10)$$

Tepelnou kapacitu můžeme stanovit teoreticky, tj. s využitím výpočetních programů, vzorců či pravidel, nebo experimentálně. Obě možnosti budou popsány v následujících částech bakalářské práce.

2.3 Možnosti teoretického stanovení tepelné kapacity

Tepelnou kapacitu je možno stanovit teoreticky, tj. za pomoci empirických pravidel, vzorců, případně termodynamických výpočetních programů.

Jelikož experimentální měření tepelné kapacity je velice časově i materiálně nákladné a pro všechny typy materiálů včetně ocelí prakticky nemožné, využívají někteří autoři k výpočtu tohoto parametru jednoduchých empirických vzorců. Např. autor ve své práci [15] uvádí následující vzorec pro výpočet měrné tepelné kapacity konkrétně pro ocel v pevné fázi:

$$c = 487,955 + 0,192 \cdot T - 103 \cdot hm. \% C + 130 \cdot hm. \% C^2 \quad [J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}] \quad (11)$$

V tekutém stavu (tj. nad teplotou likvidu) byla v této publikaci uvažována konstantní hodnota měrné tepelné kapacity oceli ($c = 840 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$).

Z empirických pravidel se nejčastěji využívá Dulong-Petitovo a Neumann-Koppovo pravidlo.

Pro chemicky čisté prvky v tuhém stavu platí **Dulong-Petitovo pravidlo**, které říká, že molární tepelné kapacity všech tuhých prvků jsou vzhledem k jejich malé objemové roztažnosti přibližně stejné, a tedy platí následující [11, 14]:

$$C_{p,m} \approx C_{v,m} = 3R \quad (12)$$

Jelikož předmětem této práce je studium tepelných kapacit ocelí, které nejsou chemicky čistými prvky, nelze zjednodušeného Dulong-Petitovo pravidlo použít. Pro teoretický výpočet tepelných kapacit vícesložkových tuhých soustav, např. ocelí, se využívá obecně platné **Neumann-Koppovo pravidlo**. Podle tohoto pravidla se molární tepelné kapacity tuhých sloučenin rovnají součtu molárních tepelných kapacit prvků, ze kterých se skládají [11, 14].

$$C_{p,m}^{A_xB_y} = x \cdot C_{p,m}^A + y \cdot C_{p,m}^B \quad [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}] \quad (13)$$

kde x, y jsou molární zlomky jednotlivých složek A, B .

Pro tuhý roztok na bázi železa obsahující dále uhlík, chrom, mangan a křemík se rovnice zapisuje následovně:

$$C_{p,m} = x_{Fe} \cdot (C_{p,m})_{Fe} + x_C \cdot (C_{p,m})_C + x_{Cr} \cdot (C_{p,m})_{Cr} + x_{Mn} \cdot (C_{p,m})_{Mn} + x_{Si} \cdot (C_{p,m})_{Si} \quad [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}] \quad (14)$$

Molární kapacity jednotlivých složek jsou dohledatelné v tabulkách ve formě jejich závislosti na teplotě. Tato závislost se obvykle vyjadřuje ve tvaru mocninné řady [14]:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}] \quad (15)$$

přičemž a, b, c, d jsou konstanty vypočítané na základě experimentálního měření molárních tepelných kapacit při konstantním tlaku a T je termodynamická teplota vyjádřená v Kelvinech [11, 13].

Pro stanovení tepelných kapacit ocelí v rámci této práce nebylo Neumann-Koppova pravidla využito. Jeho použití je výpočetně náročné a získaná tepelná kapacita je pouze obrazem obsahu jednotlivých prvků, nikoli jejich sloučenin, a proto byl pro teoretické stanovení upřednostněn výpočet s využitím softwaru Thermo-Calc [6].

Další možností teoretického výpočtu tepelných kapacit kovových soustav je využití termodynamických softwarů, např. Thermo-Calc [6], Pandat [16], MTDData [17] nebo FactSage [18]. Tyto programy vychází z obecně platné metody CALPHAD, která je do nich implementována.

CALPHAD (Computer Compling of Phase Diagrams and Thermochemistry) je metoda navržená pro řešení fázových rovnováh a termochemických vlastností vícesložkových soustav. Shromažďuje a vyhodnocuje všechna dostupná experimentální i teoretická data ve své databázi. Metoda CALPHAD při svých výpočtech hledá minimální hodnoty Gibbsovy volné energie za konstantní teploty, chemického složení a tlaku. Značnou výhodou metody CALPHAD je také to, že dokáže z experimentálně naměřených termodynamických dat výpočtem získat informace o termodynamických vlastnostech, které lze mimo jiné využít pro sestavení fázových diagramů nebo pro vyjádření závislosti entalpie vzorku na teplotě. Zejména druhé z uvedených je pro tuto bakalářskou práci stěžejní, jelikož derivací entalpie lze získat hodnoty tepelné kapacity [6, 19, 20].

Pro teoretický výpočet tepelných kapacit reálných značek ocelí v této bakalářské práci byl využit výpočetní software Thermo-Calc. Tento program je jedním z nejvyužívanějších termodynamických softwarů založený na metodě CALPHAD. Software Thermo-Calc je hojně využíván především pro výpočet fázových rovnováh, teplot likvidů a solidů, entalpií, tepelných kapacit, fázových diagramů a pro zjištění množství fází a jejich složení. Thermo-Calc využívá několik různých databází, které obsahují termodynamické údaje o mnoha konkrétních materiálech. V rámci této práce byla použita databáze TCFE8, která obsahuje údaje o ocelích a litinách [6]. Oproti výpočtu za pomoci Neumann-Koppova pravidla je výpočet pomocí softwaru Thermo-Calc mnohem rychlejší, sofistikovanější, do výpočtu lze zahrnout všechny prvky, ze kterých se ocel skládá, a všechny fáze, které se v ní mohou vyskytnout.

Na základě výše uvedeného je možné získat tepelné kapacity ocelí za pomoci výpočetních metod. Je ovšem nutno vzít v potaz, že teoreticky vypočítané výsledky nemusí být zcela přesné, jelikož výpočetní programy neuvažují reálné chování ocelí. Z tohoto důvodu je vhodné teoreticky vypočítané výsledky tepelné kapacity doplnit experimentálním stanovením.

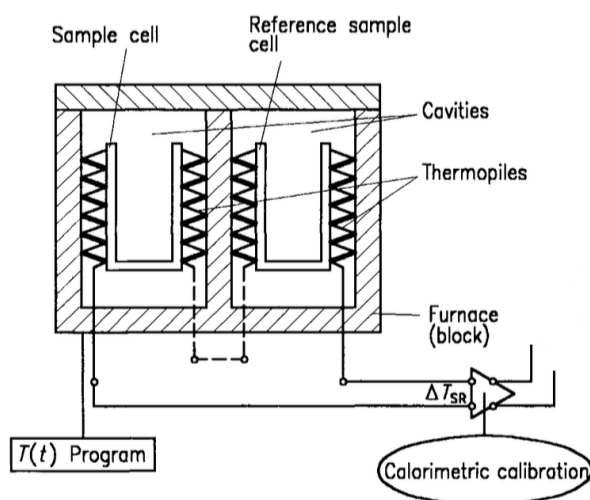
2.4 Možnosti experimentálního stanovení tepelné kapacity

Pro experimentální stanovení tepelných kapacit ocelí se využívají zejména metody termické analýzy (metoda DSC) a kalorimetrické metody. Kalorimetrie je měření tepla a tepelného toku, teplo však není přímo měřenou veličinou. Při kalorimetrii se sleduje určitý tepelný děj, jehož výstupní informací je změna teplot nebo jiné odvozené funkce. Přístroje, které se pro kalorimetrii využívají, se nazývají kalorimetry [21, 22].

2.4.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry) je dynamická, tepelně analytická, metoda, která poskytuje podrobné informace o termodynamických vlastnostech zkoumaného vzorku. Při měření pomocí DSC se pozoruje rozdíl (diference) teplot mezi zkoumaným a referenčním (srovnávacím) vzorkem, který je obvykle způsoben fázovými transformacemi nebo chemickými reakcemi. Měření probíhá za daného teplotního programu, kdy je střídán lineární ohřev s izotermní výdrží. S využitím této metody lze tedy získat teploty a latentní tepla fázových transformací, či hodnoty tepelné kapacity, které jsou předmětem této práce [21, 22, 23].

Dříve byla pod pojmem DSC označována tzv. kompenzační DSC. Ta se však dnes používá velmi zřídka, v současnosti tak pod pojmem DSC rozumíme tzv. heat-flux DSC (hf-DSC), neboli DSC s tepelným tokem. Hf-DSC měří teplotní rozdíl zkoumaného vzorku a reference, který je přístrojem zaznamenán jako tepelný tok mezi nimi. V tomto případě jsou oba vzorky, jak sledovaný, tak referenční, umístěny ve společné peci na samostatných teplotních čidlech a jsou spojeny tepelným mostem (viz obrázek 5) [21, 24].



Obrázek 5: Hf-DSC kalorimetr [21]

Výsledkem měření metodou DSC je záznam změny tepelného toku na čase, tzv. DSC křivka. Tvar a velikost DSC křivky jsou ovlivněny mnoha faktory. Jedná se zejména o:

- faktory instrumentálního charakteru, které jsou dány především výrobcem, a tedy se velmi špatně ovlivňují. Do této kategorie spadá například tvar a velikost pece, způsob ohřevu, umístění termočlánků nebo citlivost regulačního zařízení.
- faktory metodické, které s instrumentálními vlivy značně souvisejí, ale lze je částečně ovlivnit. Může se jednat například o vliv pecní atmosféry, způsob umístění vzorků, rychlosti ohřevu nebo celkového uspořádání přístroje.
- faktory ovlivňující vlastnosti vzorku, kam se řadí zejména jeho tvar, velikost a hmotnost [20, 22, 25].

2.4.2 Metoda „continuous“

Tato metoda je jednou z nejpoužívanějších kalorimetrických metod. S jejím využitím je možné získat tepelnou kapacitu látky (např. oceli) v závislosti na teplotě.

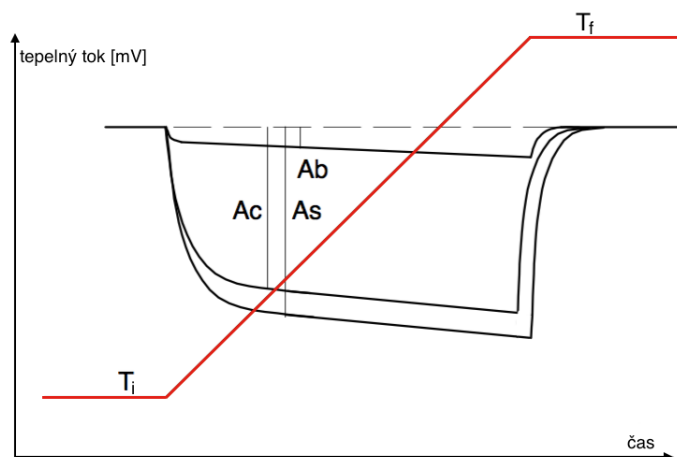
Metoda „continuous“ je založena na třech po sobě jdoucích hf-DSC měřeních s použitím dvou kelímků: kelímku obsahujícího zkoumaný vzorek (měřicí) a kelímku s referencí. Při prvním měření jsou oba kelímky prázdné, jedná se o tzv. blank test. Druhé měření je provedeno se standardem o určité hmotnosti (m_c) a známé tepelné kapacitě C_{pc} , kdy je standard umístěn v měřicím kelímku, kdežto referenční kelímek zůstává prázdný. Třetí měření se provádí s vlastním vzorkem o hmotnosti m_s , který je umístěn v měřicím kelímku a referenční je opět prázdný [21, 27].

Pro všechna tři měření je nastaven stejný teplotní program. Skládá se z izotermní výdrže na počáteční teplotě T_i (inicial), ohřevu konstantní rychlostí a opět izotermní výdrže na konečné teplotě T_f (final). Schéma měření je znázorněno na obrázku 6 [21, 27].

Když A_b , A_c a A_s jsou amplitudy blanku, standardu a měřeného vzorku, pak lze tepelnou kapacitu vypočítat dle následujícího vztahu [27]:

$$C_p = C_{pc} \cdot \frac{m_c \cdot (A_s - A_b)}{m_s \cdot (A_c - A_b)} \quad [J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}] \quad (16)$$

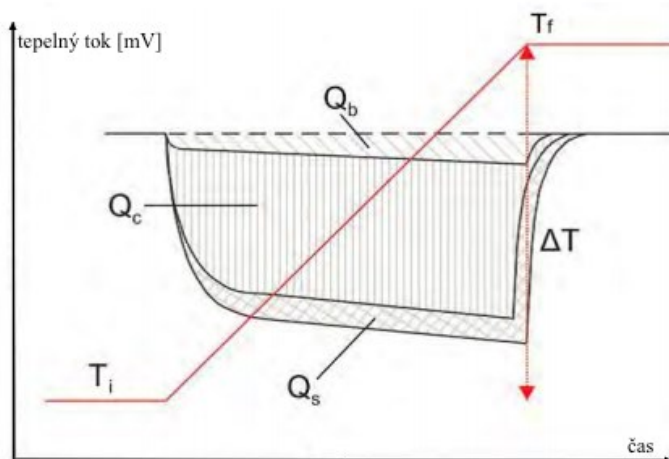
V porovnání s jinými kalorimetrickými metodami („stepwise“, „drop“) je časově a energeticky méně náročná. Zvolená rychlost ohřevu neovlivňuje výslednou tepelnou kapacitu, protože všechna tři měření probíhají při stejné rychlosti [27].



Obrázek 6: Schéma měření tepelné kapacity metodou „continuous“ [27]

2.4.3 Metoda „stepwise“

Tato metoda je také založena na třech měřeních, stejně jako metoda „continuous“. Je tedy provedeno měření blanku, standardu a zkoumaného vzorku. Každé měření se skládá z po sobě jdoucích teplotních přírůstků při dané rychlosti ohřevu, jinými slovy, měří se po určitých konkrétních „krocích“. Po každém přírůstku je nutné dodržet izotermní výdrž pro dosažení stabilního signálu. Výsledné křivky mají tvar po sobě jdoucích „zoubků“ [20, 27]. Průběh jednoho kroku znázorňuje obrázek 7.



Obrázek 7: Schéma měření tepelné kapacity metodou „stepwise“ [27]

Pokud Q_b , Q_s a Q_c jsou naměřená tepla blanku, standardu a zkoumaného vzorku, pak lze hodnotu střední tepelné kapacity vypočítat dle následujícího vztahu [27]:

$$\overline{C_p} = C_{pc} \cdot \frac{m_c \cdot (Q_s - Q_b)}{m_s \cdot (Q_c - Q_b)} \quad [J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}] \quad (17)$$

Jelikož metoda „stepwise“ určuje hodnoty tepelné kapacity jednotlivě po „krocích“, dosahuje tak přesnějších výsledků, než metoda „continuous“. Bohužel je ale časově a tím i energeticky mnohem náročnější, a proto se využívá méně.

2.4.4 Metoda „drop“

Metoda „drop“ je založená na vhazování vzorku o známé hmotnosti a počáteční teplotě do pece kalorimetru o známé teplotě. K tomuto měření je potřeba mít kalorimetr vybaven speciálním DROP senzorem. Před vlastním měřením je nutné provést kalibraci, a to vhozením standardu o známé tepelné kapacitě.

Pokud je do pece o teplotě T_1 vhozen vzorek o hmotnosti m_1 a počáteční teplotě T_0 , pak kalorimetr zaznamenává „peak“ s integrální hodnotou, která odpovídá [27]:

$$H_1 = \int_{T_0}^{T_1} m_1 C_p \cdot dT = m_1 \int_{T_0}^{T_1} C_p \cdot dT \quad [J] \quad (18)$$

Pokud je do pece o teplotě T_2 vhozen vzorek o hmotnosti m_2 a teplotě T_0 , pak kalorimetr zaznamenává „peak“ s následující integrální hodnotou [27]:

$$H_2 = \int_{T_0}^{T_2} m_2 C_p \cdot dT = m_2 \int_{T_0}^{T_2} C_p \cdot dT \quad [J] \quad (19)$$

Rozdíl výše uvedených vztahů udává střední tepelnou kapacitu měřeného vzorku v teplotním intervalu $< T_1; T_2 >$. Vztah pro výpočet této hodnoty udává následující rovnice [27]:

$$\overline{C_p} = \left(\frac{H_2}{m_2} - \frac{H_1}{m_1} \right) \cdot \frac{1}{(T_2 - T_1)} \quad [J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}] \quad (20)$$

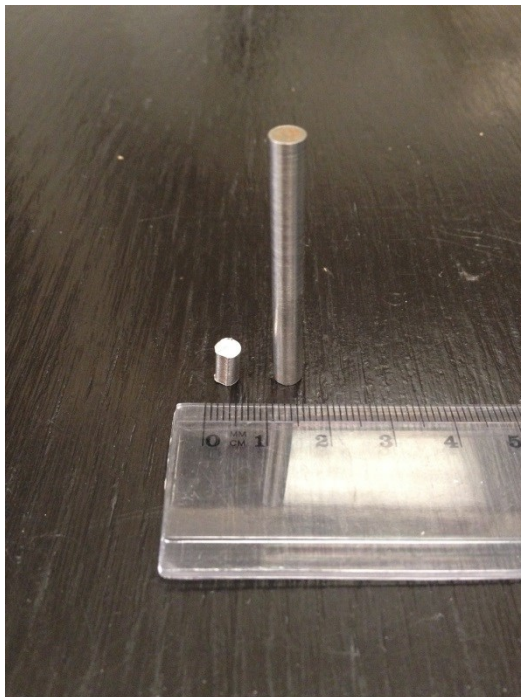
Za pomoci výše popsaných kalorimetrických metod je možné experimentálně stanovit hodnoty tepelných kapacit ocelí. V experimentální části této bakalářské práce byla využívána metoda „continuous“.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V praktické části této bakalářské práce jsou prezentovány výsledky experimentálních měření tepelných kapacit reálných značek ocelí, oceli A a oceli B. Tepelné kapacity byly měřeny jak v oblasti pevné fáze, tak i v oblasti taveniny. Experimentální data byla získána s využitím metody hf-DSC (metoda „continuous“, kap. 2.4.2) a zařízení Setaram MHTC 96 Line v Laboratoři termické analýzy na Katedře fyzikální chemie a teorie technologických pochodů, VŠB-TUO. Kromě experimentálního měření byly tepelné kapacity ocelí stanoveny také teoreticky s využitím výpočetního softwaru Thermo-Calc a následně srovnány s experimentem.

3.1 Experimentální materiál

Jako experimentální materiál byly vybrány dvě reálné značky ocelí (ocel A a ocel B). Ocel A obsahuje 0,646 hm.% uhlíku, 0,817 hm.% manganu, 0,328 hm.% křemíku a další minoritní prvky. Ocel B oproti tomu obsahuje uhlíku pouze 0,100 hm.%, a dále také 1,120 hm.% manganu, 0,245 hm.% křemíku a další. Oceli byly dodány ve formě válcových tyčinek o průměru 5 mm, které byly dále nařezány na válečky o průměru 5 mm a výšce 8 mm (obrázek 8).



Obrázek 8: Dodaná válcová tyč (vpravo) a nařezaný váleček pro analýzu (vlevo)

Následně bylo třeba válečky za pomoci diamantové brusky a brusných papírů různé zrnitosti mechanicky obrousit, aby byly zbaveny kovových otřepů, nerovností a nečistot. Obroušené vzorky byly poté dočištěny v acetonu s využitím ultrazvukové čističky. Jejich hmotnost byla přibližně 1100 mg.

3.2 Experimentální zařízení

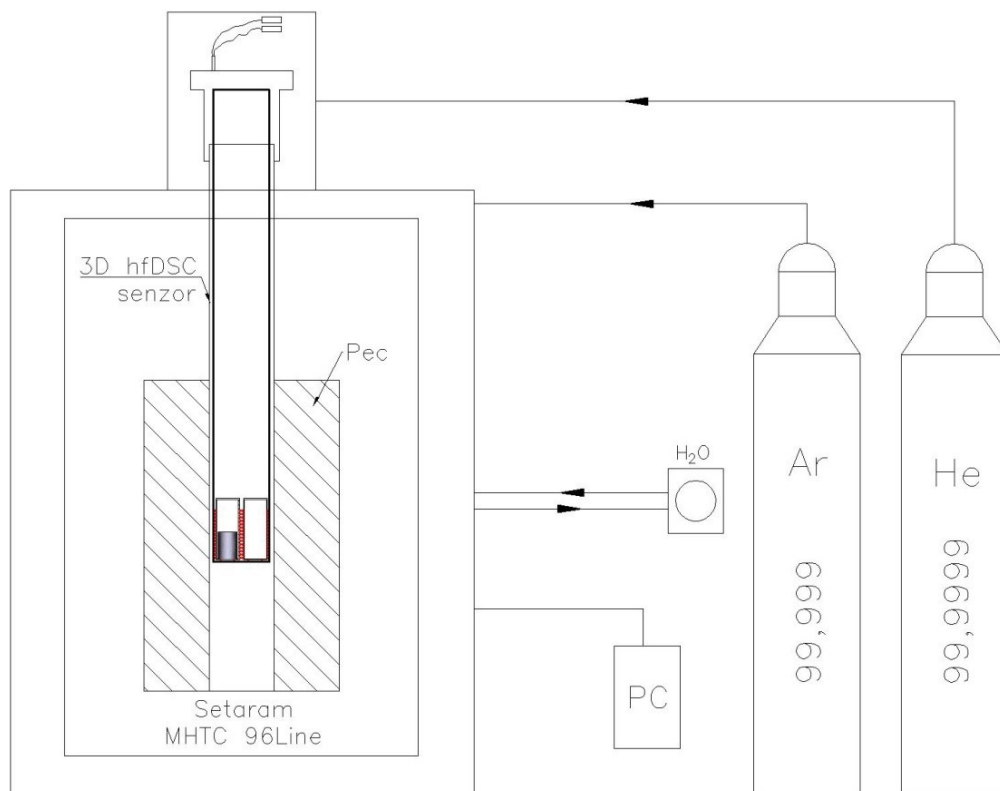
K získání experimentálních dat, tepelných kapacit reálných značek ocelí, byl využit vysokoteplotní kalorimetr Setaram MHTC 96 Line (Multi High Temperature Calorimeter, obrázek 9). Kromě stanovení tepelných kapacit je vhodný také pro studium teplot fázových transformací kovů slitin, minerálů či oxidů, dále pro konstrukci rovnovážných diagramů nebo studium reaktivity materiálů při vysokých teplotách [28].



Obrázek 9: Experimentální zařízení Setaram MHTC 96

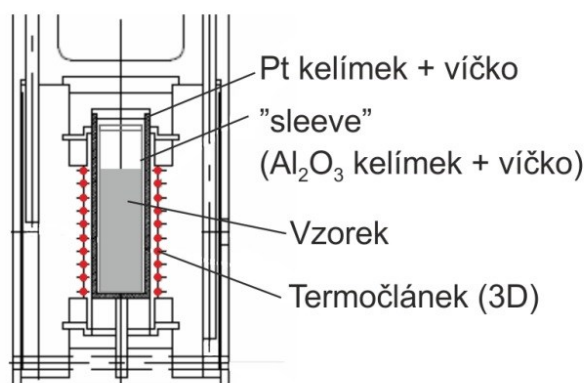
Zařízení je vybaveno grafitovou válcovou pecí, která umožňuje studovat termofyzikální a termodynamické vlastnosti kovových systémů až do teploty 1600 °C. Pec je napojena na tlakové lahve s inertními plyny: helium s čistotou 6N slouží jako ochranná

atmosféra kolem vzorku, argon s čistotou 5N tvoří inertní atmosféru grafitové pece. Jako chladicí médium slouží voda. Ke kalorimetru je dále připojen počítač s integrovaným programem Calisto. Schéma celé měřicí aparatury znázorňuje obrázek 10.



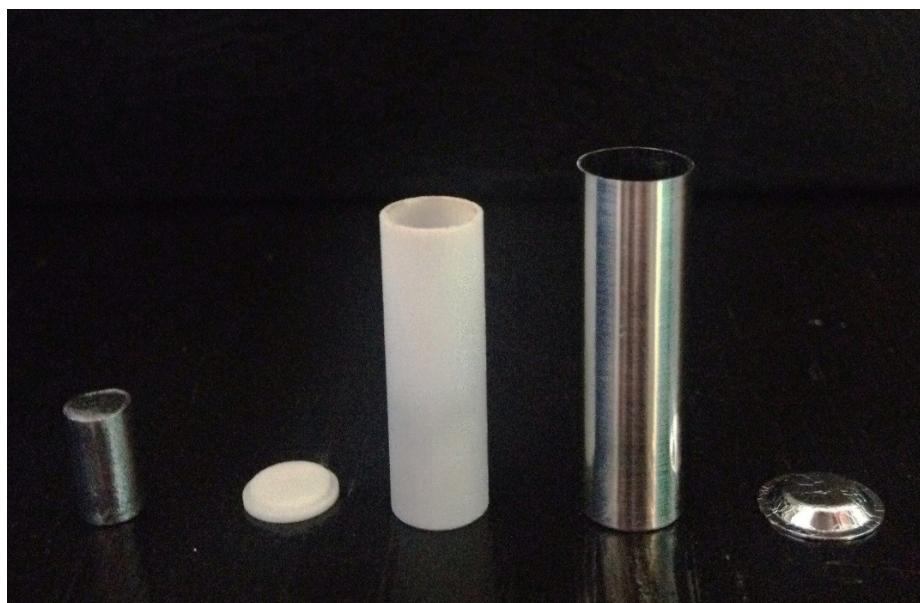
Obrázek 10: Schéma měřicí aparatury experimentálního zařízení Setaram MHTC 96 Line

Kalorimetr je vybaven unikátním 3D DSC senzorem (korundová měřící tyč) typu „B“ (PtRh 30% / PtRh 6%). Oproti 2D senzorům je tato trojrozměrná geometrie mnohem citlivější a efektivnější, jelikož termočlánky obklopují celý vzorek (viz obrázek 11) a detekují tak uvolněné nebo pohlcené teplo z celého povrchu vzorku.



Obrázek 11: Schéma 3D DSC senzoru

Měřicí tyč má v sobě dva otvory (komůrky). V každém z těchto otvorů je vložen platinový kelímek s platinovým víčkem a v něm ještě ochranný korundový obal („sleeve“) s korundovým víčkem. Jeden zůstává prázdný (tzv. referenční kelímek), druhý obsahuje připravený vzorek oceli vložený do ochranného korundového obalu („sleeve“). Jednotlivé kelímky a víčka prezentuje obrázek 12.

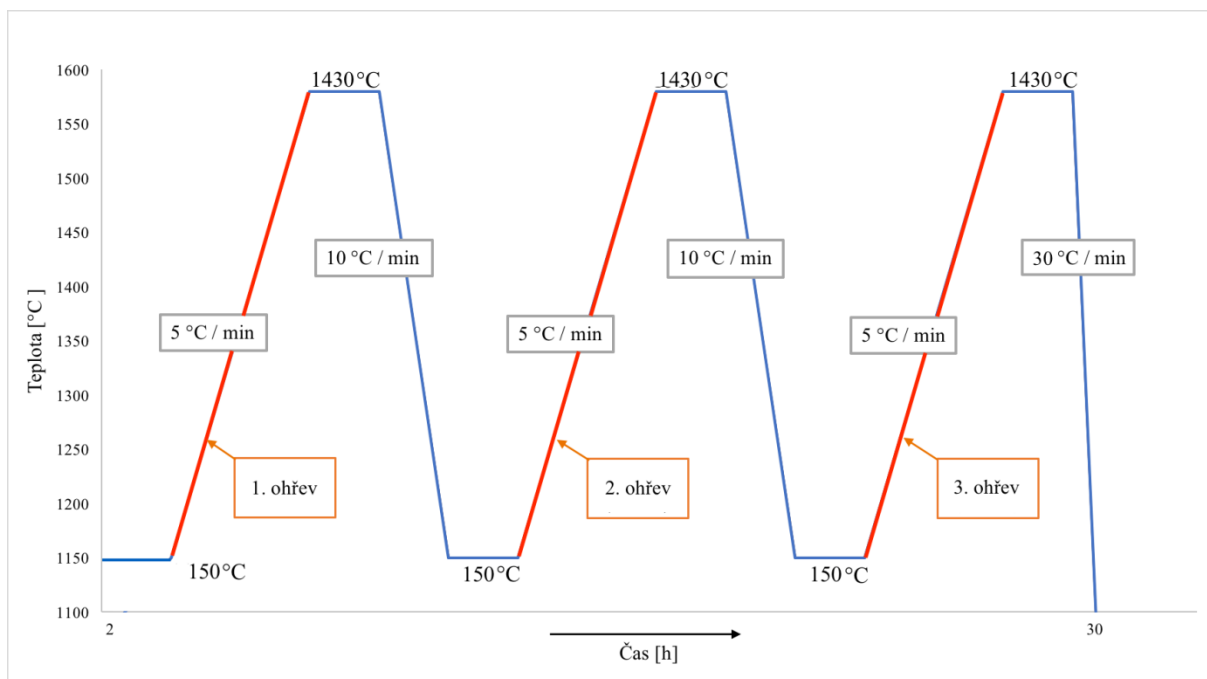


Obrázek 12: Obroušený vzorek oceli, korundové víčko, korundový „sleeve“, Pt kelímek a Pt víčko

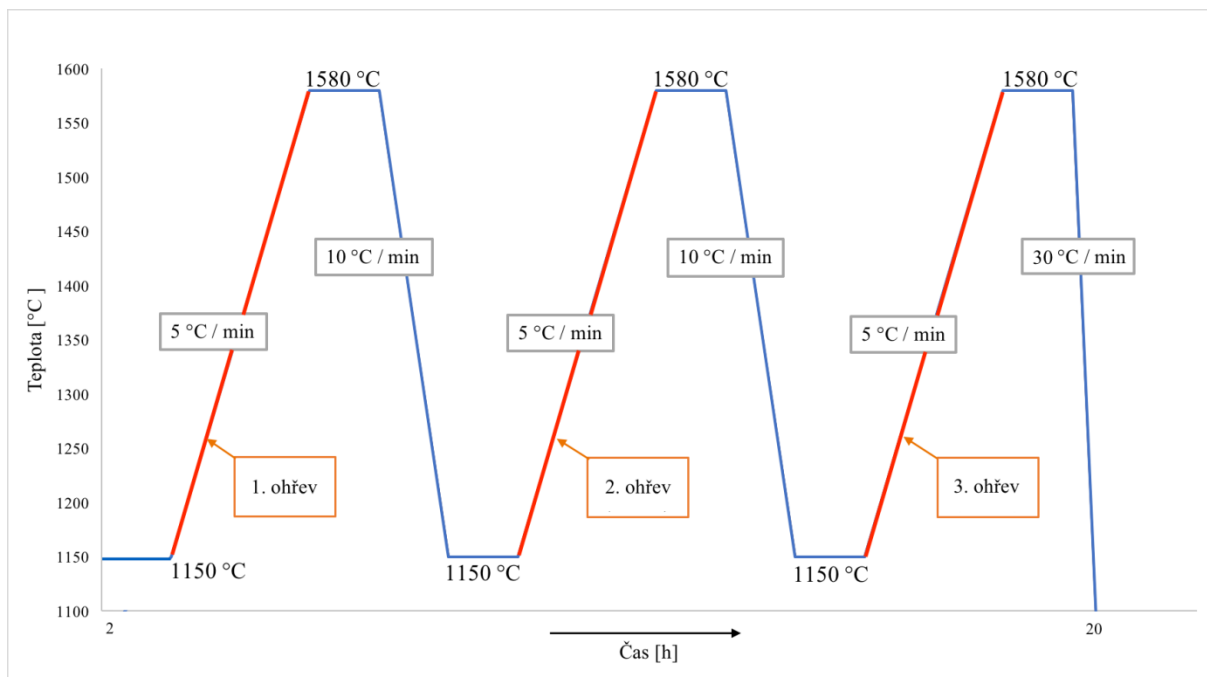
3.3 Podmínky experimentálního měření tepelných kapacit

Experimentální stanovení tepelné kapacity bylo provedeno s využitím experimentálního zařízení Setaram MHTC 96 Line a kalorimetrické metody „continuous“ (viz kapitola 2.4.2).

Před analýzou vzorku oceli byl v programu Calisto nastaven konkrétní teplotní program pro měření tepelné kapacity v oblasti do 1300 °C (ocel v pevné fázi, obrázek 13) a nad 1300 °C (až do oblasti taveniny, obrázek 14). Jak je patrné z obrázků 13 a 14, měření tepelné kapacity probíhalo cyklovaně a tepelné kapacity byly vyhodnocovány při ohřevu rychlostí 5 °C/min (na obrázcích označeny jako 1. ohřev, 2. ohřev a 3. ohřev).



Obrázek 13: Zvolený teplotní program pro měření v nízkoteplotní oblasti (ocel v pevné fázi)

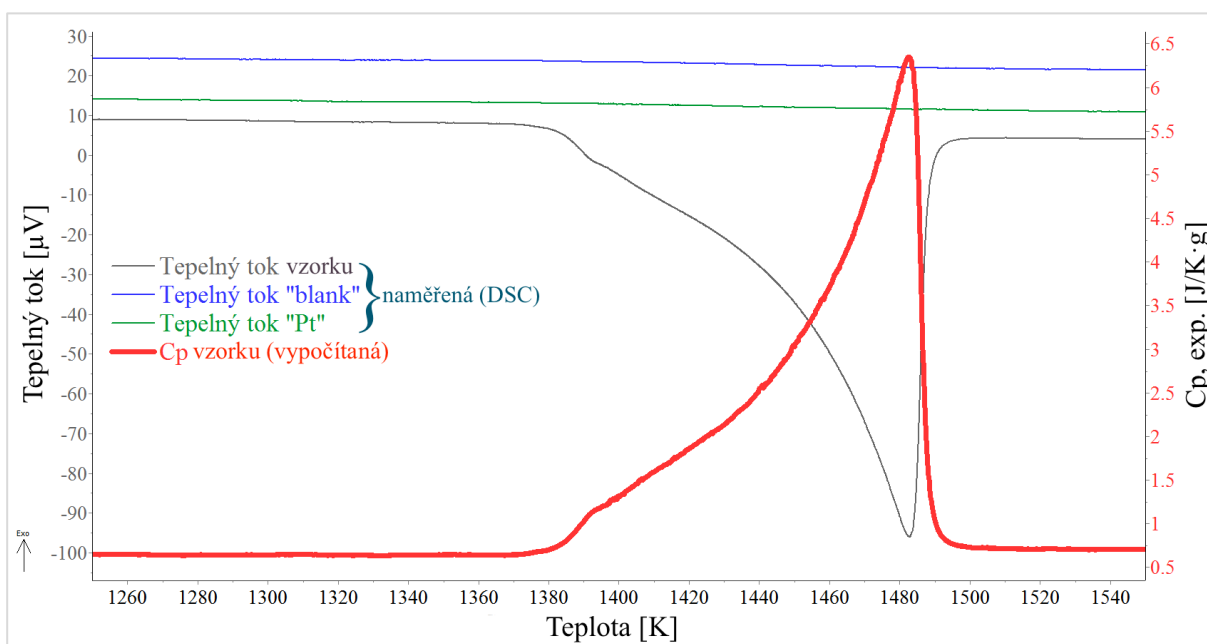


Obrázek 14: Zvolený teplotní program pro měření ve vysokoteplotní oblasti (až do oblasti taveniny oceli)

Dle tohoto programu bylo provedeno měření tzv. „blank“, standardu i vzorku. Nejprve proběhlo měření „blank“, při kterém je měřící i srovnávací kelímek (reference) prázdný (resp. měření probíhá v prázdném ochranném Pt kelímku a korundovém „sleeve“). Následovalo měření standardu (Pt, čistota 3N5) o známé hmotnosti a tepelné kapacitě, který

byl umístěn v korundovém „sleeve“, přiklopen víčkem a vložen dále do platinového měřicího kelímku, zatímco srovnávací kelímek zůstal prázdný (resp. prázdný Pt kelímek a „sleeve“). Při posledním měření proběhlo měření samotného vzorku, a to reálné značky oceli (ocel A a ocel B), o známé hmotnosti. Experiment byl proveden zvlášť pro ocel A a zvlášť pro ocel B. Připravená (tj. obroušená a vyčištěná) ocel byla, stejně jako standard, umístěna ve „sleeve“ a platinovém měřicím kelímku, reference byla opět prázdná (resp. prázdný Pt kelímek a „sleeve“).

V průběhu měření „blanku“, standardu a vzorku byl zaznamenáván jejich tepelný tok, ze kterého byla v programu Calisto vypočítána (dle rovnice 14) závislost tepelné kapacity na teplotě (obrázek 15). Stejným způsobem byla tepelná kapacita vypočítána pro druhý a třetí ohřev. Následně byla tepelná kapacita ze všech tří ohřevů zprůměrována jak u oceli A, tak u oceli B. Tato získaná tepelná kapacita se nazývá „apparent heat capacity“ (zdánlivá tepelná kapacita, [29]), protože v sobě zahrnuje také teplo fázových přeměn. Ve výsledcích a diskuzi bude označována pouze jako „ $C_p, exp.$ “.



Obrázek 15: Experimentálně získaný tepelný tok oceli A při prvním ohřevu a z něj programem Calisto vypočítaná $C_p, exp.$

Obecně je známo, že před každým měřením by měla být provedena kalibrace. Měření tepelného toku platiny o známé čistotě a hmotnosti zde slouží zároveň jako kalibrační měření. Kalibrace je zahrnuta přímo v metodě „continuous“. Z tohoto důvodu není nutné provádět zvlášť entalpickou kalibraci.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující část bakalářské práce se zabývá popisem výsledků experimentálního i teoretického stanovení tepelné kapacity oceli A a B a jejich vzájemným porovnáním.

4.1 Tepelná kapacita oceli A

Tepelná kapacita byla pro ocel A stanovena experimentálně i teoreticky. Postup experimentálního získání tepelné kapacity („apparent heat capacity“) je vysvětlen v kapitole 3.3. Pro analýzu byla použita předem připravená ocel A, která obsahuje 0,646 hm.% uhlíku. Teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli A byly získány na základě výpočtu v softwaru Thermo-Calc. Pro výpočet byla použita databáze TCFE8 a byly uvažovány pouze majoritní fáze, které se v této oceli mohou vyskytovat (fcc, bcc, cementit a tavenina). Dále bylo nutné nadefinovat konkrétní prvky, které se v oceli A vyskytují, ve formě hmotnostních zlomků (do výpočtu však nebyly zahrnuty prvky O, N, As a Sn). Thermo-Calc nepočítá tepelnou kapacitu přímo. Nejdříve je nutné nadefinovat teplotu (v Kelvinech) a entalpii (v J/g) a následně zadat vzorec pro výpočet tepelné kapacity. Takto vypočítané teoretické hodnoty závislosti tepelné kapacity na teplotě lze ze softwaru Thermo-Calc exportovat a dále s nimi pracovat např. v Excelu.

Pro lepší orientaci bude tepelná kapacita popsána zvlášť pro oblast pevné fáze (měření do 1300 °C) a zvlášť pro oblast taveniny (měření až do teploty 1600 °C)

4.1.1 Tepelná kapacita oceli A do 1300 °C

Získané experimentální hodnoty tepelných kapacit oceli A v pevné fázi (tj. v teplotním rozmezí 200-1300 °C) prezentuje tabulka 1. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.3, experimentální hodnoty ($C_p, exp.$; tabulka 1) byly vypočítány jako průměrná hodnota ze všech tří ohřevů.

Z důvodu posouzení míry variability experimentálně získaných dat (3 po sobě jdoucí měření) byly spočítány dva významní ukazatelé: směrodatná odchylka a variační koeficient [30]. V tabulce 1 je směrodatná odchylka uvedena přímo u hodnoty $C_p, exp.$ („±“).

Směrodatná odchylka s udává vzdálenost mezi jednotlivými hodnotami a aritmetickým průměrem. Charakterizuje ji následující vzorec [30]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (19)$$

kde x_i je konkrétní naměřená hodnota, \bar{x} značí průměr ze všech hodnot a n značí počet hodnot.

Variační koeficient V uvádí relativní velikost rozptýlenosti jednotlivých hodnot vzhledem k průměru. Jinými slovy, udává, jakou část průměru představuje směrodatná odchylka. Výpočtem variačního koeficientu se zbavíme jednotek – je dán v procentech. Byl získán rovnice [30]:

$$V = \frac{s}{\bar{x}} \quad [\%] \quad (20)$$

přičemž s je směrodatná odchylka a \bar{x} značí průměrnou hodnotu. Pokud hodnota nepřekročí 50 %, hodnoty jsou považovány za statisticky významné (tedy lze je považovat za správné) [30, 31].

V tabulce 1 lze pozorovat, že směrodatná odchylka vykazuje vysoký stupeň shodnosti mezi jednotlivými cykly. Pouze v oblasti fázových přeměn vykazují jak směrodatné odchylky, tak variační koeficienty vyšší hodnoty. Variační koeficient překračuje hodnotu 50 %. Tyto odchylky mohou být pravděpodobně způsobeny změnami ve vzorku oceli (změny ve struktuře, oduhličení atd.) v průběhu cyklovaného měření (3 cykly – viz teplotní program kap. 3.3). Z tohoto důvodu by bylo vhodné do budoucna podpořit naměřené výsledky strukturními analýzami vzorku oceli před a po termické analýze.

V tabulce 1 jsou kromě výše popsaných veličin uvedeny teoretické hodnoty tepelné kapacity. Tyto hodnoty byly získány výpočtem v softwaru Thermo-Calc. Jsou označeny jako C_p , TC . V posledním sloupci tabulky 1 je uvedena relativní chyba mezi experimentálně naměřenou (C_p , $exp.$) a teoreticky vypočítanou (C_p , TC) hodnotou tepelné kapacity. Relativní chyba byla spočítána následovně [30, 31]:

$$\Delta = 100 \cdot (|C_p, exp. - C_p, TC| : C_p, exp.) \quad [\%] \quad (21)$$

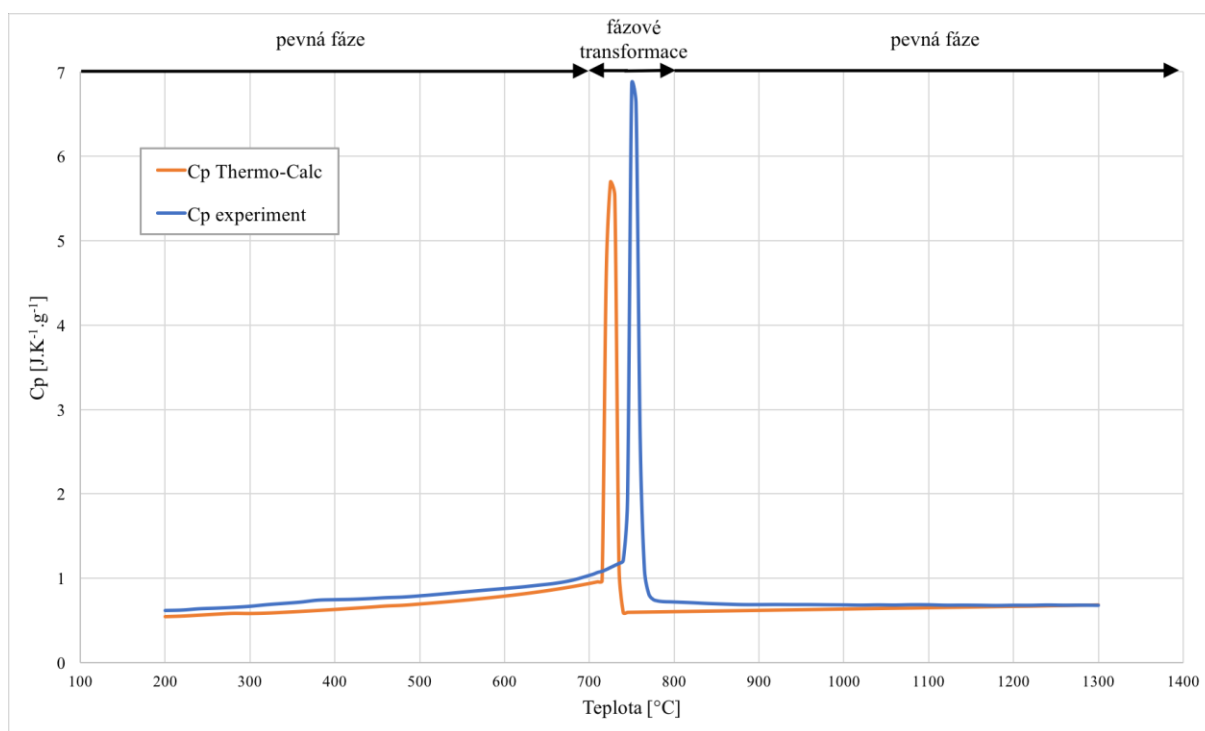
Největší relativní chybu lze pozorovat opět v oblasti fázových přeměn. Hlavním důvodem pravděpodobně bude skutečnost, že hodnoty ze softwaru Thermo-Calc jsou rovnovážné, zatímco experimentální hodnoty vychází z nerovnovážných podmínek (rychlost ohřevu 5 °C/min.).

Tabulka 1: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli A v teplotním rozmezí 200-1300 °C

Teplota [°C]	Cp, exp. [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Variační koeficient [%]	Cp, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
200	0,61 ± 0,01	1,65	0,54	11,39
220	0,62 ± 0,01	0,81	0,55	11,07
240	0,63 ± 0,00	0,72	0,56	11,47
260	0,64 ± 0,01	0,83	0,57	10,72
280	0,65 ± 0,01	1,08	0,58	10,52
300	0,66 ± 0,00	0,63	0,58	12,43
320	0,68 ± 0,01	0,97	0,59	14,26
340	0,70 ± 0,01	1,78	0,59	14,75
360	0,71 ± 0,01	1,95	0,60	15,17
380	0,74 ± 0,02	2,46	0,62	16,25
400	0,74 ± 0,02	2,17	0,63	15,28
420	0,75 ± 0,01	1,46	0,64	14,02
440	0,75 ± 0,00	0,52	0,65	13,23
460	0,77 ± 0,00	0,26	0,67	12,59
480	0,77 ± 0,00	0,16	0,68	12,27
500	0,79 ± 0,01	0,70	0,69	11,93
520	0,80 ± 0,00	0,20	0,71	11,75
540	0,82 ± 0,00	0,36	0,73	11,60
560	0,84 ± 0,01	0,61	0,74	11,31
580	0,86 ± 0,00	0,47	0,76	10,80
600	0,87 ± 0,00	0,34	0,79	9,98
620	0,89 ± 0,00	0,56	0,81	9,09
640	0,91 ± 0,01	0,98	0,84	8,35
660	0,94 ± 0,01	1,18	0,87	7,46
680	0,97 ± 0,01	1,33	0,90	7,53
700	1,03 ± 0,01	1,18	0,94	9,06
705	1,05 ± 0,01	1,21	0,95	9,46
710	1,07 ± 0,01	0,94	0,96	10,19
715	1,08 ± 0,01	1,22	0,97	10,21
720	1,10 ± 0,01	0,54	4,64	322,17
725	1,12 ± 0,00	0,35	5,70	407,52
730	1,15 ± 0,01	0,66	5,53	382,25
735	1,17 ± 0,01	0,58	1,12	4,22
740	1,21 ± 0,00	0,12	0,59	50,94
745	1,92 ± 0,12	6,06	0,59	69,12
750	6,86 ± 0,39	5,73	0,59	91,33
755	6,64 ± 0,28	4,18	0,60	91,03
760	2,62 ± 0,23	8,64	0,60	77,21
765	1,09 ± 0,01	0,89	0,60	45,40
770	0,81 ± 0,01	1,39	0,60	26,35
775	0,75 ± 0,01	0,91	0,60	19,79
780	0,73 ± 0,01	1,01	0,60	17,66
785	0,72 ± 0,01	0,87	0,60	16,69
790	0,72 ± 0,01	1,14	0,60	16,22
795	0,72 ± 0,01	0,97	0,60	15,99
800	0,71 ± 0,00	0,56	0,60	15,68
820	0,71 ± 0,01	1,22	0,61	14,27
840	0,70 ± 0,00	0,59	0,61	12,60
860	0,69 ± 0,01	0,80	0,61	11,26
880	0,68 ± 0,00	0,58	0,61	10,08
900	0,68 ± 0,01	1,17	0,62	9,59
920	0,68 ± 0,01	1,02	0,62	9,29
940	0,68 ± 0,01	0,96	0,62	8,71
960	0,68 ± 0,01	0,96	0,63	8,24
980	0,68 ± 0,01	1,08	0,63	7,52
1000	0,68 ± 0,01	1,19	0,63	6,84
1020	0,68 ± 0,01	1,39	0,64	6,00
1040	0,68 ± 0,01	1,08	0,64	5,89

Teplota [°C]	Cp, exp. [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Variační koeficient [%]	Cp, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
1060	0,68 ± 0,01	1,13	0,64	5,19
1080	0,68 ± 0,01	1,01	0,65	5,34
1100	0,68 ± 0,01	0,97	0,65	4,78
1120	0,68 ± 0,00	0,52	0,65	3,58
1140	0,68 ± 0,01	0,95	0,66	3,18
1160	0,68 ± 0,00	0,58	0,66	2,49
1180	0,67 ± 0,00	0,17	0,66	1,59
1200	0,68 ± 0,00	0,51	0,67	1,47
1220	0,67 ± 0,00	0,46	0,67	1,12
1240	0,68 ± 0,01	0,94	0,67	1,12
1260	0,68 ± 0,01	0,86	0,67	0,18
1280	0,68 ± 0,01	0,88	0,68	0,23
1300	0,67 ± 0,01	1,16	0,68	1,18

Z uvedených hodnot byl sestaven graf závislosti tepelné kapacity (C_p , $exp.$ i C_p , TC) na teplotě (obrázek 16).



Obrázek 16: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli A v teplotním rozmezí 200-1300 °C

Z grafu závislosti experimentálně stanovené tepelné kapacity na teplotě (obrázek 16) je patrné, že v teplotním rozmezí 200-700 °C má tepelná kapacita mírně rostoucí trend. Hodnota se pohybuje mezi 0,65-1,00 J·K⁻¹·g⁻¹. Mezi teplotou 700 a 800 °C se tvar křivky mění a jsou zde patrné tzv. píky, které značí fázové transformace. Obecně u ocelí v této oblasti dochází k eutektoidní transformaci, magnetickému přechodu (Curieho bod) a přeměně α -feritu na austenit (viz kapitola 2.1.2). Jelikož se jedná o ocel A, která obsahuje 0,646 hm.%

uhlíku, dochází pravděpodobně k překrytí tepelných efektů těchto transformací. Je nutné zdůraznit, že v oblasti fázových transformací je v tepelné kapacitě zahrnuto i teplo fázových přeměn. Jedná se tedy o „apparent heat capacity“. Teplo fázové transformace nelze od tepelné kapacity oddělit. Nad teplotou 800 °C je závislost tepelné kapacity na teplotě konstantní, její hodnota je $0,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Z obrázku 16 vyplývá, že teoreticky vypočítané hodnoty tepelné kapacity mají v oblasti pevné fáze (teplotní rozmezí 200-700 a 800-1300 °C) obdobný trend jako experimentálně získané hodnoty. Značný rozdíl je možno pozorovat pouze v oblasti fázových přeměn, který je pravděpodobně způsoben výpočtem s využitím softwaru Thermo-Calc, resp. vlastním experimentem. V softwaru Thermo-Calc byly nadefinovány pouze vybrané fáze a omezené složení oceli (viz. kapitola 4.1). Tento program počítá v rovnováze. Experiment oproti tomu analyzuje reálnou ocel o daném chemickém složení.

4.1.2 Tepelná kapacita oceli A nad 1300 °C.

Výsledky experimentálního měření a teoretických výpočtů byly zpracovány do tabulky 2. Jsou zde rovněž uvedeny i příslušné statistické hodnoty.

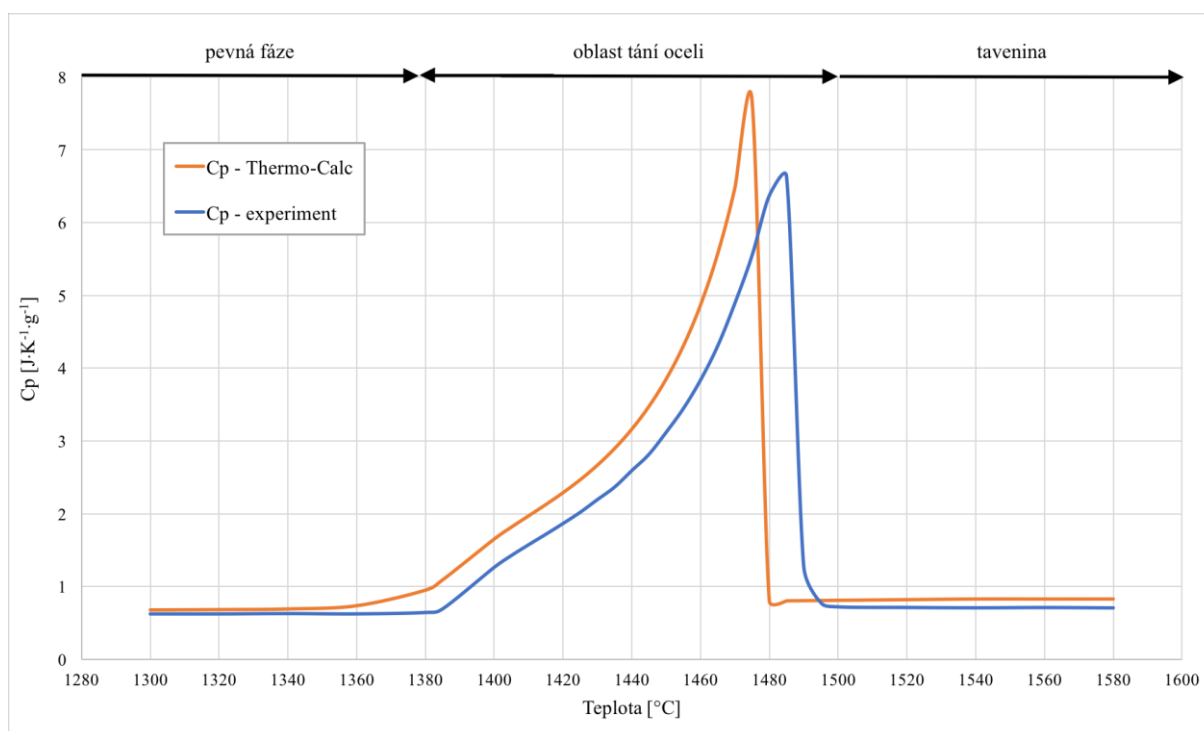
Největší směrodatné odchylky lze pozorovat v oblasti tání oceli A (obrázek 17). Mimo tuto oblast lze říci, že hodnoty vykazují vysokou míru shodnosti. Ve stejné oblasti má vyšší hodnotu i variační koeficient. Jeho hodnoty jsou zde ale stále považovány za statisticky významné.

Tabulka 2: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli A v teplotním rozmezí 1300-1580 °C

Teplota [°C]	Cp, exp. [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Variační koeficient [%]	Cp, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
1300	0,63 ± 0,01	1,79	0,68	8,88
1320	0,63 ± 0,01	1,63	0,69	9,67
1340	0,63 ± 0,01	1,22	0,70	10,19
1360	0,63 ± 0,01	2,38	0,74	18,07
1380	0,65 ± 0,04	6,36	0,95	47,69
1385	0,70 ± 0,08	11,70	1,10	57,48
1400	1,27 ± 0,04	3,47	1,66	30,88
1405	1,43 ± 0,02	1,65	1,82	27,45
1410	1,58 ± 0,02	0,96	1,97	25,31
1415	1,72 ± 0,01	0,69	2,13	23,86
1420	1,87 ± 0,00	0,23	2,29	22,81
1425	2,02 ± 0,02	0,88	2,47	22,24
1430	2,20 ± 0,05	2,06	2,67	21,67
1435	2,37 ± 0,04	1,66	2,90	22,48
1440	2,59 ± 0,03	1,30	3,17	22,04
1445	2,82 ± 0,05	1,73	3,48	23,46

Teplota [°C]	Cp, exp. [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Variační koeficient [%]	Cp, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
1450	3,12 ± 0,06	2,08	3,85	23,54
1455	3,45 ± 0,07	2,07	4,31	25,09
1460	3,84 ± 0,09	2,32	4,87	26,98
1465	4,31 ± 0,11	2,66	5,58	29,53
1470	4,89 ± 0,14	2,92	6,48	32,49
1475	5,55 ± 0,16	2,93	7,67	38,14
1480	6,37 ± 0,21	3,31	0,81	87,36
1485	6,63 ± 0,90	13,63	0,81	87,83
1490	1,28 ± 0,23	17,56	0,81	36,82
1495	0,78 ± 0,01	1,06	0,81	4,22
1500	0,72 ± 0,01	1,44	0,81	12,61
1520	0,71 ± 0,01	0,95	0,82	15,26
1540	0,71 ± 0,01	1,26	0,83	17,21
1560	0,71 ± 0,01	1,67	0,83	16,62
1580	0,71 ± 0,01	1,55	0,83	17,44

Z hodnot uvedených v tabulce 2 byl sestrojen graf závislosti tepelné kapacity (C_p , exp. i C_p , TC) na teplotě (obrázek 17).



Obrázek 17: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli A v teplotním rozmezí 1300-1600 °C

Závislost experimentálně naměřené tepelné kapacity na teplotě je v rozmezí 1300-1380 °C konstantní. Její hodnota je 0,63 J·K⁻¹·g⁻¹. V teplotním rozmezí 1380-1490 °C se nacházíme v oblasti tání oceli A (obrázek 3); tepelná kapacita v sobě teplo tání zahrnuje, a proto je nazývána „apparent heat capacity“. Nad teplotou cca 1490 °C se již ocel nachází

pouze ve fázi taveniny. V teplotním rozmezí 1500-1580 °C je hodnota tepelné kapacity konstantní a je rovna $0,71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Ze srovnání teoreticky a experimentálně stanovených tepelných kapacit oceli A nad teplotou 1300 °C je patrná velmi dobrá shoda, liší se maximálně o $0,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Větší rozdíly jsou vidět opět v oblasti fázových přeměn (konkrétně oblast tání oceli A). Rozdíl je pravděpodobně způsoben skutečností, že software Thermo-Calc počítá s rovnovážnými podmínkami, uvažuje pouze vybrané fáze a prvky, zatímco experiment analyzuje reálnou ocel v nerovnovážných podmínkách.

4.2 Tepelná kapacita oceli B

Stejně jako u oceli A, tak i pro ocel B byla tepelná kapacita („apparent heat capacity“) stanovena experimentálně i teoreticky. Postup experimentálního stanovení je uveden v kapitole 3.3. Pro analýzu byla použita ocel B, která obsahuje pouze 0,100 hm.% uhlíku. Teoretické stanovení probíhalo s využitím softwaru Thermo-Calc a jeho databáze TCFE8. Do výpočtu byly uvažovány, stejně jako u oceli A, pouze majoritní fáze (fcc, bcc, cementit, tavenina) a nebyly zahrnuty některé prvky, které reálná ocel B obsahuje (O, N, As, Sn).

Pro lepší orientaci ve výsledcích bude v následujících podkapitolách rozebrána zvlášť oblast pevné fáze (měření do 1300 °C) a zvlášť oblast taveniny (měření do 1600 °C).

4.2.1 Tepelná kapacita oceli B do 1300 °C

Experimentálně naměřené hodnoty tepelné kapacity oceli B v pevné fázi (tj. v teplotním rozmezí cca 200-1300 °C) jsou uvedeny v tabulce 3, ve které jsou zaznamenány také příslušné statistické hodnoty.

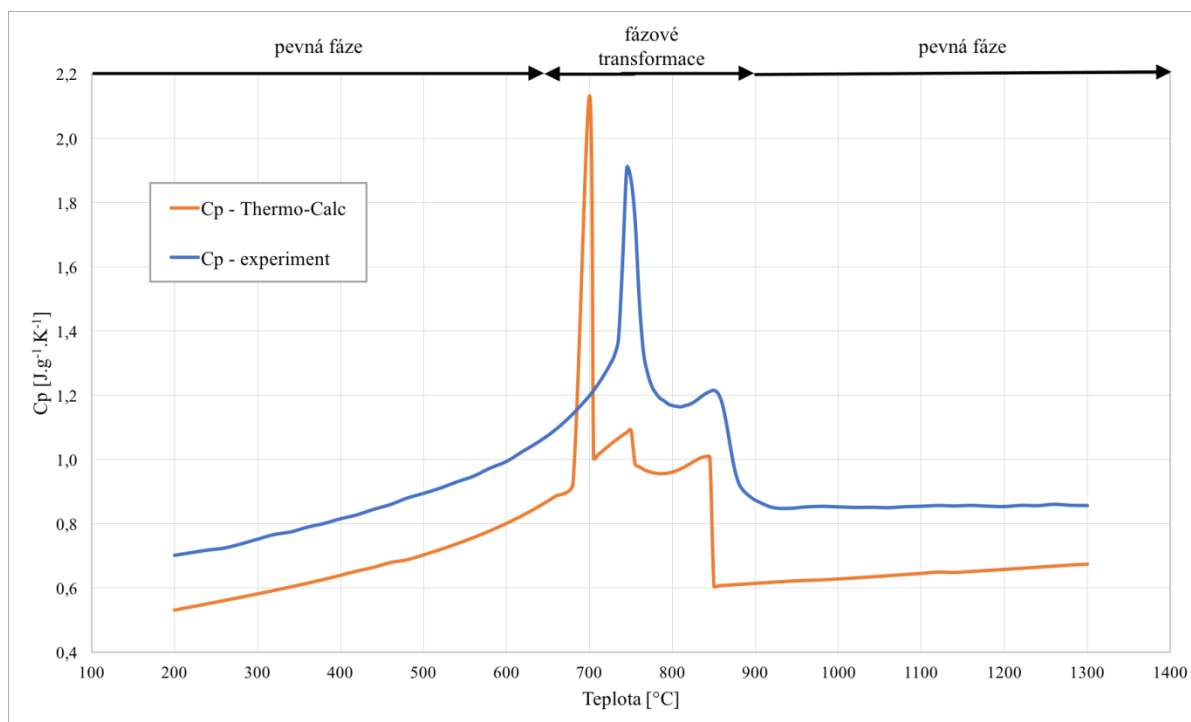
Směrodatná odchylka je v celém teplotním rozmezí zcela minimální, což značí vysoký stupeň shodnosti mezi jednotlivými cykly. Variační koeficient je také velmi nízký. Největší rozdíly vykazuje v oblasti fázových přeměn, v celém souboru dat však nepřekračuje hodnotu 50 % a hodnoty tak lze považovat za správné. Relativní chyba mezi experimentálními a teoretickými hodnotami v celém souboru kolísá okolo hodnoty 20 %.

Tabulka 3: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli B v teplotním rozmezí 200-1300 °C

Teplota [°C]	Cp, exp. [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Variační koeficient [%]	Cp, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
200	0,70 ± 0,03	3,80	0,53	24,42
220	0,71 ± 0,02	3,13	0,54	23,93
240	0,72 ± 0,02	3,39	0,55	23,39
260	0,72 ± 0,02	2,82	0,56	22,67
280	0,74 ± 0,02	2,30	0,57	22,62
300	0,75 ± 0,01	1,27	0,58	22,76
320	0,77 ± 0,01	1,33	0,59	22,83
340	0,77 ± 0,01	1,26	0,60	22,21
360	0,79 ± 0,01	1,04	0,61	22,22
380	0,80 ± 0,01	1,25	0,63	21,86
400	0,82 ± 0,01	0,98	0,64	21,68
420	0,83 ± 0,01	0,97	0,65	21,26
440	0,84 ± 0,01	1,02	0,66	21,47
460	0,86 ± 0,01	0,66	0,68	21,11
480	0,88 ± 0,01	0,86	0,69	21,95
500	0,89 ± 0,01	0,74	0,70	21,52
520	0,91 ± 0,01	0,81	0,72	21,10
540	0,93 ± 0,01	0,68	0,74	20,82
560	0,95 ± 0,01	0,70	0,76	20,25
580	0,97 ± 0,00	0,28	0,78	20,13
600	0,99 ± 0,00	0,33	0,80	19,50
620	1,03 ± 0,00	0,26	0,83	19,49
640	1,06 ± 0,00	0,28	0,85	19,17
660	1,09 ± 0,00	0,09	0,89	19,02
680	1,14 ± 0,00	0,17	0,92	19,21
700	1,20 ± 0,00	0,20	2,13	77,88
705	1,22 ± 0,00	0,34	1,00	17,53
710	1,23 ± 0,00	0,35	1,01	17,83
715	1,25 ± 0,00	0,32	1,02	18,26
720	1,27 ± 0,00	0,10	1,03	18,76
725	1,30 ± 0,00	0,17	1,05	19,40
730	1,32 ± 0,00	0,10	1,06	20,24
735	1,38 ± 0,01	0,45	1,07	22,62
740	1,62 ± 0,05	3,00	1,08	33,75
745	1,91 ± 0,13	6,91	1,08	43,21
750	1,87 ± 0,02	1,01	1,09	41,74
755	1,74 ± 0,04	2,31	0,99	43,51
760	1,50 ± 0,03	1,95	0,98	34,75
765	1,33 ± 0,01	0,76	0,97	27,46
770	1,27 ± 0,00	0,29	0,96	24,13
775	1,23 ± 0,00	0,10	0,96	21,97
780	1,21 ± 0,00	0,24	0,96	20,72
785	1,19 ± 0,00	0,18	0,96	19,78
790	1,18 ± 0,00	0,40	0,96	19,20
795	1,17 ± 0,01	0,43	0,96	18,37
800	1,17 ± 0,00	0,38	0,96	17,78
805	1,17 ± 0,01	0,58	0,96	17,23
810	1,16 ± 0,01	0,52	0,97	16,63
815	1,17 ± 0,01	0,63	0,98	16,35
820	1,17 ± 0,01	0,67	0,98	15,96
825	1,18 ± 0,01	0,60	0,99	15,74
830	1,19 ± 0,01	0,82	1,00	15,76
835	1,20 ± 0,01	0,79	1,01	15,97
840	1,21 ± 0,01	0,95	1,01	16,34
845	1,21 ± 0,01	0,79	1,01	16,97
850	1,22 ± 0,01	0,50	0,60	50,24
855	1,21 ± 0,00	0,31	0,61	49,75
860	1,17 ± 0,01	1,27	0,61	48,30
865	1,11 ± 0,02	2,21	0,61	45,41
870	1,04 ± 0,03	2,80	0,61	41,31

Teplota [°C]	$C_p, \text{exp.}$ [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Variační koeficient [%]	C_p, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
875	0,97 ± 0,03	2,88	0,61	37,11
880	0,93 ± 0,02	2,62	0,61	34,08
885	0,90 ± 0,02	2,41	0,61	32,48
890	0,89 ± 0,02	2,07	0,61	31,41
895	0,88 ± 0,02	1,82	0,61	30,52
900	0,87 ± 0,01	1,38	0,61	29,75
920	0,85 ± 0,00	0,41	0,62	27,54
940	0,85 ± 0,01	0,94	0,62	26,87
960	0,85 ± 0,01	0,77	0,62	26,94
980	0,85 ± 0,01	1,10	0,62	26,93
1000	0,85 ± 0,01	1,42	0,63	26,44
1020	0,85 ± 0,01	1,72	0,63	25,91
1040	0,85 ± 0,02	1,87	0,63	25,54
1060	0,85 ± 0,02	1,89	0,64	25,04
1080	0,85 ± 0,02	1,77	0,64	24,86
1100	0,85 ± 0,02	2,07	0,64	24,56
1120	0,86 ± 0,02	2,01	0,65	24,32
1140	0,86 ± 0,02	2,23	0,65	24,32
1160	0,86 ± 0,02	2,03	0,65	24,10
1180	0,85 ± 0,02	2,25	0,65	23,52
1200	0,85 ± 0,02	1,91	0,66	23,03
1220	0,86 ± 0,02	2,07	0,66	22,96
1240	0,86 ± 0,02	2,22	0,66	22,50
1260	0,86 ± 0,01	1,71	0,67	22,47
1280	0,86 ± 0,02	1,77	0,67	21,78
1300	0,86 ± 0,02	1,88	0,67	21,40

Z experimentálních a teoretických hodnot tepelné kapacity byl následně sestrojen graf závislosti $C_p, \text{exp.}$ a C_p, TC na teplotě (obrázek 18).



Obrázek 18: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli B v teplotním rozmezí 200-1300 °C

Experimentálně získaná tepelná kapacita vykazuje rostoucí trend v teplotním intervalu 200-700 °C. Pohybuje se v rozmezí 0,70-1,20 J·K⁻¹·g⁻¹. Nad teplotou 700 °C jsou patrné tepelné efekty způsobené fázovými transformacemi. Jelikož ocel B obsahuje pouze 0,100 hm.% uhlíku, jsou jednotlivé tepelné efekty na křivce mnohem výraznější a nejsou tolik překryté. Jedná se opět o oblast, kdy v oceli dochází k eutektoidní transformaci, magnetické transformaci (Curieho bod) a přeměně α -feritu na austenit (viz obrázek 4). V oblasti fázových transformací je i v tomto případě v tepelné kapacitě zahrnuto také teplo fázových přeměn, které nejde od tepelné kapacity oddělit. V teplotním rozmezí 900-1300 °C lze brát teplotní závislost tepelné kapacity za konstantní (0,86 J·K⁻¹·g⁻¹).

Závislost teoreticky stanovené tepelné kapacity na teplotě má obdobný tvar jako $C_{p, exp.}$, její hodnoty jsou však nižší. V teplotním rozmezí 200-700 °C se pohybují od 0,63 do 0,90 J·K⁻¹·g⁻¹. V rozmezí 700-900 °C dochází k fázovým transformacím. Nad teplotou 900 °C má také rostoucí trend, pohybuje se mezi hodnotami 0,61-0,67 J·K⁻¹·g⁻¹. Rozdíl je pravděpodobně způsoben výpočtem, resp. samotným experimentem. Jak již bylo zmíněno, Thermo-Calc uvažuje rovnovážné chování oceli, tj. nebere v potaz rychlost ohřevu, a počítá pouze s vybranými fázemi a omezeným složením, zatímco experimentální měření probíhá s reálnou ocelí o daném chemickém složení v nerovnovážných podmínkách (rychlost ohřevu 5 °C/min).

4.2.2 Tepelná kapacita oceli B nad 1300 °C

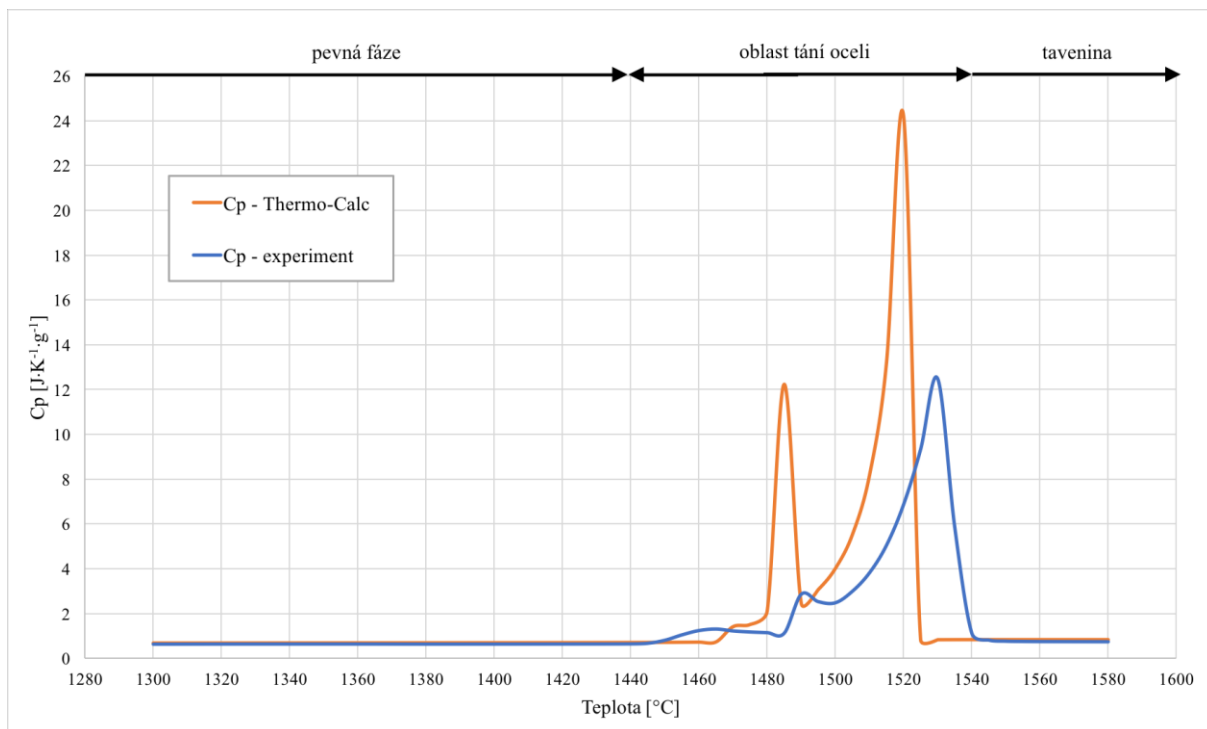
Získané experimentální hodnoty tepelných kapacit prezentuje tabulka 4, ve které jsou také uvedeny příslušné statistické hodnoty a odchylky mezi experimentálními a teoretickými hodnotami.

Směrodatná odchylka je mimo oblast fázových přeměn zanedbatelná a vykazuje tak vysoký stupeň shodnosti mezi jednotlivými cykly. V oblasti tání oceli (1440-1540 °C) jsou její hodnoty znatelně vyšší. Variační koeficient udává nízkou míru variability, pouze v oblasti tání (obrázek 19) přesahuje hodnotu 50 %. Relativní chyba mezi $C_{p, exp.}$ a $C_{p, TC}$ je také nízká mimo oblast tání.

Tabulka 4: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli B v teplotním rozmezí 1300-1580 °C

Teplota [°C]	Cp, exp [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]			Variační koeficient [%]	Cp, TC [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	Relativní chyba [%]
1300	0,64	±	0,01	1,77	0,67	4,73
1320	0,65	±	0,00	0,38	0,68	4,29
1340	0,65	±	0,00	0,66	0,68	4,59
1360	0,65	±	0,01	1,52	0,68	5,09
1380	0,65	±	0,00	0,36	0,69	6,17
1400	0,65	±	0,00	0,10	0,69	6,60
1420	0,65	±	0,00	0,60	0,69	6,84
1440	0,66	±	0,01	1,10	0,70	6,70
1445	0,68	±	0,03	5,06	0,70	2,87
1450	0,82	±	0,19	23,32	0,70	13,85
1455	1,06	±	0,32	30,50	0,71	32,97
1460	1,25	±	0,22	17,98	0,71	42,87
1465	1,32	±	0,08	6,19	0,72	45,13
1470	1,23	±	0,07	5,28	1,40	13,89
1475	1,19	±	0,05	4,09	1,50	26,62
1480	1,16	±	0,05	4,31	2,09	81,01
1485	1,13	±	0,06	5,50	12,23	980,93
1490	2,87	±	0,72	25,22	2,44	14,75
1495	2,54	±	0,76	29,82	3,06	20,76
1500	2,49	±	0,31	12,37	4,00	60,95
1505	3,00	±	0,28	9,38	5,52	83,99
1510	3,82	±	0,35	9,19	8,16	113,55
1515	5,05	±	0,44	8,71	13,21	161,62
1520	6,86	±	0,67	9,75	24,21	252,68
1525	9,32	±	0,85	9,15	0,82	91,22
1530	12,47	±	0,96	7,70	0,82	93,41
1535	5,85	±	3,50	59,84	0,82	85,93
1540	1,13	±	0,16	14,28	0,83	27,17
1545	0,82	±	0,03	3,51	0,83	0,21
1550	0,78	±	0,03	4,24	0,83	6,47
1555	0,76	±	0,03	4,41	0,83	7,99
1560	0,76	±	0,03	3,94	0,83	8,77
1580	0,75	±	0,03	3,70	0,83	9,90

Z hodnot uvedených v tabulce 4 byl sestrojen graf závislosti tepelné kapacity (C_p , $exp.$ i C_p , TC) na teplotě (obrázek 19).



Obrázek 19: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli B v teplotním rozmezí 1300-1600 °C

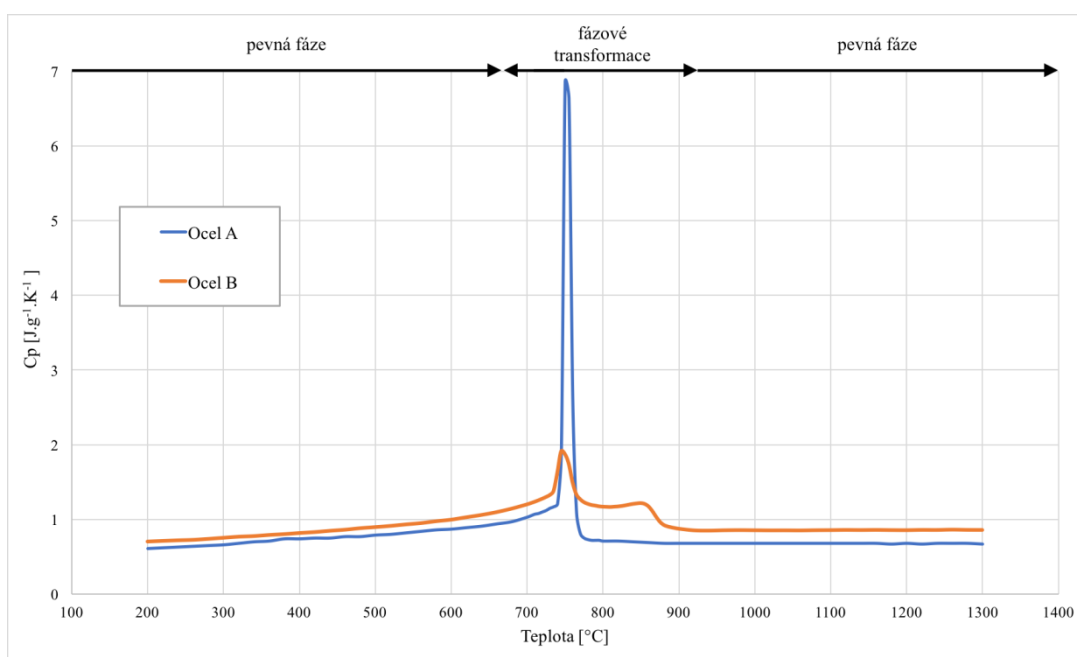
Z obrázku 19 je zřejmé, že v teplotním rozmezí 1300-1440 °C je experimentálně získaná tepelná kapacita konstantní; její hodnota je $0,65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. V oblasti mezi 1440 až 1540 °C se tvar křivky výrazně mění. V této oblasti dochází v oceli B k jejímu tání a zároveň zde pravděpodobně probíhá peritektická transformace (kapitola 2.2). Jak prezentuje obrázek 4, jedná se o peritektickou transformaci. Tepelná kapacita zde v sobě zahrnuje teplo tání a peritektické transformace, proto i v tomto případě je nazývána „apparent heat capacity“. Nad teplotou 1540 °C se nacházíme v oblasti taveniny oceli B. Teplotní závislost tepelné kapacity má mírně klesající trend, pohybuje se okolo hodnoty $0,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Teoreticky stanovená tepelná kapacita je mimo oblast tání téměř shodná s experimentálními hodnotami, liší se maximálně o cca $0,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Rozdíly budou opět s největší pravděpodobností způsobeny rozdílnými podmínkami experimentu a teoretického výpočtu.

4.3 Porovnání tepelných kapacit ocelí A a B

Ocel A se od oceli B liší zejména obsahem uhlíku. Ocel A obsahuje 0,646 hm.% uhlíku, ocel B pouze 0,100 hm.% uhlíku. Kromě rozdílného obsahu uhlíku se oceli liší i obsahem dalších legujících prvků. Ocel A se vyznačuje vyšším obsahem manganu, křemíku a chromu. Ocel B má obsah manganu ještě vyšší, než ocel A, a obsahuje také vyšší podíly křemíku a mědi. Na základě provedené rešerše bylo zjištěno, že v literatuře není nikde systematicky uvedeno, jak jednotlivé prvky ovlivňují hodnotu tepelné kapacity ocelí. Z tohoto důvodu je vhodné zaměřit se na posouzení vlivu jednotlivých legujících prvků na tepelnou kapacitu.

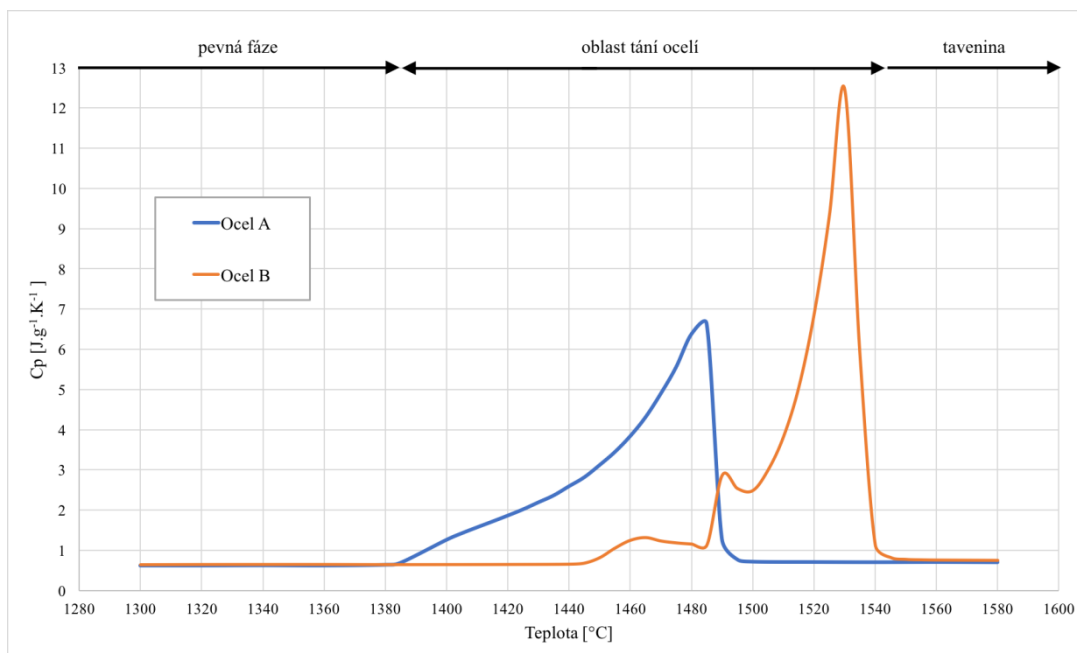
V následující části bakalářské práce budou tepelné kapacity oceli A a oceli B porovnány na základě grafu závislosti experimentálně naměřené tepelné kapacity na teplotě, a to v oblasti pevné fáze i taveniny (obrázky 20 a 21). Jelikož v oblasti fázových transformací jsou v hodnotách tepelných kapacit vždy zahrnuty i tepla jednotlivých fázových transformací a nelze je od sebe jednoduše oddělit, budou teplotní závislosti (hodnoty) tepelných kapacit oceli A a B porovnávány pouze v oblasti mimo tyto transformace.



Obrázek 20: Experimentálně naměřená tepelná kapacita oceli A a B v teplotním rozmezí 200-1300 $^{\circ}\text{C}$

Z obrázku 20 je patrné, že tepelná kapacita oceli A je v teplotním rozmezí 200-700 $^{\circ}\text{C}$ mírně rostoucí. Pohybuje se od 0,61 do 0,97 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Nad teplotou 900 $^{\circ}\text{C}$ (za fázovými transformacemi) je tepelná kapacita konstantní; její hodnota je 0,68 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Tepelná kapacita oceli B má obdobný trend, je ale pozorovatelně vyšší. V rozmezí 200-700 $^{\circ}\text{C}$ roste

od hodnoty $0,70$ do $1,20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, nad teplotou 900° si udržuje konstantní hodnotu $0,85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Lze tedy říci, že tepelná kapacita oceli B je pro oblast pevné fáze vyšší (o cca $0,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).



Obrázek 21: Experimentálně naměřená tepelná kapacita oceli A a B v teplotním rozmezí $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$

Tepelná kapacita oceli A v teplotním rozmezí $1300\text{--}1380^\circ\text{C}$ má konstantní hodnotu $0,63 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Za oblastí fázové přeměny je opět konstantní; její hodnota je $0,71 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Také tepelná kapacita oceli B je v oblastech mimo fázové transformace konstantní. V rozmezí $1300\text{--}1440^\circ\text{C}$ je její hodnota $0,65 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, nad teplotou 1550°C má hodnotu $0,75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. V oblasti nad 1300°C je tedy tepelná kapacita oceli B opět vyšší, než oceli A. Rozdíl je ale méně znatelný ($0,03 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

Na základě srovnání lze konstatovat, že existují rozdíly mezi tepelnými kapacitami ocelí A a B, přičemž větší rozdíly lze pozorovat v oblasti pevné fáze. V oblasti pevné fáze i taveniny jsou však hodnoty tepelné kapacity vyšší pro ocel B. Tyto difference zřejmě vyplývají z rozdílného chemického složení ocelí. Ocel B sice obsahuje daleko méně uhlíku než ocel A (pouze $0,100 \text{ hm.}\%$), je však mnohem výraznější obsahem manganu. Je možné se tedy domnívat, že uhlík a mangan (a samozřejmě i další prvky) mohou mít na hodnoty tepelných kapacit vliv.

V rámci této bakalářské práce byla provedena rešerše a bylo zjištěno, že se velice málo autorů zabývá obecně studiem tepelných kapacit ocelí, a to zejména v oblasti taveniny. Z toho

vyplývá, že existuje jen velmi málo údajů a hodnot, se kterými by bylo možné experimentálně i teoreticky stanovené tepelné kapacity srovnávat.

Autoři [32] provedli experimentální stanovení tepelné kapacity oceli S235JR, a to, stejně jako v případě této bakalářské práce, metodou DSC. Tato ocel se vyznačovala také velmi nízkým obsahem uhlíku, jako ocel B v této bakalářské práci (0,080 hm.%). Ocel S235JR obsahovala také vyšší podíl manganu (0,520 hm.%) a mědi (0,030 hm.%). Závislost tepelné kapacity („apparent“) na teplotě měla taktéž mírně rostoucí trend. Její hodnota byla v teplotě 600 °C $0,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Pro teplotu 1300 °C byla zjištěna hodnota tepelné kapacity $0,62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Experiment nebyl proveden v oblasti taveniny. Přestože autoři měli při stanovení $C_{p, \text{exp}}$ oceli S234JR nastaveny jiné podmínky (rychlost ohřevu 20 °C/min, kalorimetr NETZSCH STA 449 F3 Jupiter), lze říci, že hodnoty tepelné kapacity oceli jsou podobné. Výsledky tepelných kapacit ocelí studovaných v této bakalářské práci jsou však vyšší.

Autoři v práci [33] se taktéž zabývali experimentálním stanovením tepelné kapacity metodou DSC. Zvolená ocel C obsahovala 0,090 hm.% uhlíku, vyšší obsah křemíku (až 3,81 hm.%), výrazná byla však i měď (0,20 hm.%) a mangan (0,67 hm.%). Také v tomto případě byl experiment proveden kalorimetrem NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, rychlost ohřevu byla zvolena 20 °C/min. Autoři zjistili, že závislost tepelné kapacity na teplotě byla opět mírně rostoucí. Hodnota $C_{p, \text{exp}}$ byla při teplotě 600 °C okolo $0,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a pro teplotu 1300 °C byla její hodnota kolem $0,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Hodnoty jsou tedy oproti analyzované oceli A a B v této práci značně odlišné. Jelikož obsah uhlíku je podobný oceli B, rozdíl je pravděpodobně způsoben jinými prvky, především křemíkem.

Výrobci kalorimetru Setaram MHTC 96 Line uvádí v práci [28] výsledky experimentálního stanovení tepelné kapacity. Byl použit stejný kalorimetr, jako při měření v této bakalářské práci. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min. Autoři neuvádí, o jakou ocel se jedná. V pevné fázi, pro teplotu 400 °C, je hodnota tepelné kapacity této obecné oceli $0,63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, pro teplotu 1200 °C $0,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Autoři provedli měření také v oblasti taveniny. Pro teplotu 1550 °C uvádí hodnotu $C_{p, \text{exp}}$ $0,80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Přestože se jedná o obecnou ocel, hodnoty jsou s ocelmi A a B velmi podobné. Podobnost může být způsobena mimo jiné použitím stejného typu kalorimetru a nastavením podobné rychlosti ohřevu.

Ze srovnání vyplývá, že tepelné kapacity jednotlivých značek ocelí se liší. Odlišnosti mohou být způsobeny zejména rozdílným obsahem uhlíku nebo ostatních legujících prvků,

jako je mangan, chrom, křemík, měď, fosfor a další, ale, jak vyplynulo z rešerše, také použitou metodou, kalorimetrem nebo nastaveným teplotním programem. Z tohoto důvodu by bylo velice zajímavé a přínosné se výzkumem vlivu jednotlivých prvků na hodnoty tepelných kapacit zabývat to jak experimentálně, tak teoreticky.

5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo stanovení tepelné kapacity („apparent heat capacity“) dvou reálných značek ocelí – oceli A a oceli B. Hodnoty byly získány u obou ocelí jak pro oblast pevné fáze, tak pro oblast taveniny.

V rámci teoretické části bakalářské práce byla provedena literární rešerše v oblasti popisu systému na bázi Fe – C a tepelných kapacit kovových systémů (resp. ocelí) a možnostech jejího stanovení. Bylo zjištěno, že tepelná kapacita se dá stanovit jak výpočetně (teoreticky), tak experimentálně.

V praktické části bylo provedeno experimentální měření teplotních závislostí tepelných kapacit s využitím metody hf-DSC a vysokoteplotního kalorimetru Setaram MHTC 96 Line.

U oceli A byl v teplotním rozmezí 200-700 °C zjištěn mírně rostoucí trend, tepelná kapacita se pohybuje mezi 0,65-1,00 J·K⁻¹·g⁻¹. V oblasti fázových přeměn (700-900 °C a 1380-1490 °C) je do hodnoty tepelné kapacity zahrnuto i teplo příslušné fázové přeměny (hodnotu tepelné kapacity nelze od tepla odseparovat). Nad teplotou 900 °C je hodnota tepelné kapacity konstantní a je rovna 0,68 J·K⁻¹·g⁻¹. V oblasti taveniny (nad 1490 °C) je teplotní závislost tepelné kapacity konstantní (0,71 J·K⁻¹·g⁻¹).

Hodnota tepelné kapacity oceli B v teplotním rozmezí 200-700 °C roste od hodnoty 0,70 do 1,20 J·K⁻¹·g⁻¹, nad teplotou 900 °C je závislost tepelné kapacity na teplotě konstantní (0,85 J·K⁻¹·g⁻¹). V oblasti fázových přeměn (700-900 °C a 1440-1540 °C) je do hodnoty tepelné kapacity zahrnuto i teplo příslušné fázové přeměny (hodnotu tepelné kapacity nelze od tepla odseparovat). V oblasti taveniny (nad 1540 °C) má tepelná kapacita oceli B hodnotu 0,75 J·K⁻¹·g⁻¹. V případě tepelných kapacit byla provedena také základní statistická analýza (vždy ze tří hodnot C_p , $exp.$ pro jednu teplotu; průměr, směrodatná odchylka, variační koeficient). Statistické hodnoty dokládají, že experimentální výsledky vykazují vysoký stupeň shodnosti a nízký stupeň variability, což vypovídá o velmi precizním měření.

Na základě výsledků experimentálního stanovení byly okomentovány rozdíly mezi hodnotami tepelné kapacity oceli A (0,646 hm.%) a oceli B (0,100 hm.%). Bylo zjištěno, že tepelná kapacita oceli B je vyšší, a to jak v oblasti pevné fáze, tak v oblasti taveniny. Důvodem bude pravděpodobně odlišnost v chemickém složení těchto dvou ocelí. Kromě rozdílného obsahu uhlíku se liší i obsahem dalších legujících prvků. Na základě rešerše bylo zjištěno, že legující prvky v ocelích budou mít vliv na výslednou hodnotu (teplotní závislost)

tepelné kapacity oceli. V literatuře však není nikde systematicky uvedeno, jak konkrétně jednotlivé prvky hodnotu tepelné kapacity ocelí ovlivňují.

Experimentálně získaná data byla podpořena výpočtem v softwaru Thermo-Calc. Bylo zjištěno, že existují rozdíly mezi teoreticky vypočítanou a experimentálně naměřenou tepelnou kapacitou. Vypočítané hodnoty tepelné kapacity odpovídají rovnovážnému stavu za předpokladu existence pouze vybraných fází přítomných ve vzorku oceli (fcc, bcc, cementit a tavenina) a nekompletním složením zahrnutým do výpočtu. Experimentální hodnoty naopak nemusí zcela odpovídat rovnovážnému stavu, ale v porovnání s teoretickými výpočty jsou analyzovány reálné jakosti ocelí (se všemi fázemi a kompletním složením, ocel není v rovnovážném stavu).

Hodnoty tepelných kapacit ocelí, resp. jejich závislosti na teplotě, jsou na pracovišti katedry Fyzikální chemie a teorie technologických pochodů, využívány zejména z důvodu doplnění a zpřesnění stávající databáze termofyzikálních a termodynamických dat. Zároveň slouží k optimalizaci způsobu měření tepelných kapacit kovových systémů, jejichž studiem se toto pracoviště zabývá (důležitá jsou zejména statistická měření, která byla v rámci této práce provedena).

Z praktického hlediska jsou tepelné kapacity využívány zejména jako vstupní data do numerických modelů teplotního pole konkrétní značky odlévané oceli. Zahrnutí tepelných kapacit do simulačních SW by mohla následně přinést informace o možnosti vhodnějšího nastavení licích podmínek pro dosažení vyšší kvality kontislitků, současně také možná i při vyšší produkci. Výsledky simulačních výpočtů (numerických simulací) by mohly přinést cenné informace vedoucí k optimalizaci procesu kontinuálního odlévání (nastavení chladicích trysek v průběhu kontinuálního odlévání).

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SOJKA, J. *Nauka o materiálu I* [online]. Studijní opora vytvořena v rámci projektu "Tvorba elektronických studijních opor pro studijní programy FMMI". 2008, FMMI, VŠB – TUO [cit. 2017-01-13]. Dostupné z: <http://www.fmmi.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/fmmi/cs/okruhy/urceno-pro/studenty/podklady-ke-studiu/studijni-opory/636-Sojka-Nauka-o-materialu-I.pdf>
- [2] HORÁČEK, J. *Nauka o materiálu*. Praha: Česká zemědělská univerzita, 2000. ISBN 80--213-0397-2.
- [3] FRUEHAN, R. J. *The Making, Shaping, and Treating of Steel*. 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, 1998. ISBN 09-307-6702-0.
- [4] JIANG, X., Ch. JIAO, Y. SUN, et al. *Heat capacities and thermodynamic properties of Co(3,5-PDC) (H₂O)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013, **112**(3), 1579-1585. DOI: 10.1007/s10973-012-2737-0. ISSN 1388-6150. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-012-2737-0>
- [5] GAFNER, Y. Y., S. L. GAFNER, I. S. ZAMULIN, L. V. REDEL a V. S. BAIDYSHEV. *Analysis of the heat capacity of nanoclusters of FCC metals on the example of Al, Ni, Cu, Pd, and Au*. The Physics of Metals and Metallography. 2015, **116**(6), 568-575. DOI: 10.1134/S0031918X15040055. ISSN 0031-918x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1134/S0031918X15040055>
- [6] Thermo-Calc Software: *Computational Materials Engineering* [online]. Solna, Sweden, 1997 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.thermocalc.com/>
- [7] *Common Metal Structures* [online]. [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://slideplayer.com/slide/9582488/>
- [8] CALLISTER, W. D. *Fundamentals of materials science and engineering*. Fifth edition. New York, USA: John Wiley, 2001. ISBN 04-713-9551-X.
- [9] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [10] PÍŠEK, F., L. JENÍČEK, P. RYŠ, M. CENEK, K. MAZANEC a A. HRBEK. *Nauka o materiálu*. 2. rozš. a zcela přeprac. vyd. Praha: Academia, 1975.

- [11] DOBROVSKÁ, J. *Fyzikální chemie: 1. část: Základy chemické termodynamiky* [online]. VŠB – TUO, 2008. [cit. 2017-02-16]. Dostupné také z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI/619/619-Dobrovska-Fyzikalni-chemie-1cast.pdf
- [12] ATKINS, P. W. *Physical chemistry*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1993. ISBN 019855284X.
- [13] KOMOROVÁ, L. *Termodynamika v hutnictvě*. 2. vyd. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 80-050-1077-X.
- [14] LAŠČEK, M. *Model špecifickej tepelnej kapacity rýchlořeznej ocele BÖHLER S600* [online]. Košice, 2008, 66–83. [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: http://www.ams.tuke.sk/data/ams_online/2008/number1/mag07/mag07.pdf
- [15] ŠTĚTINA, J. *Termofyzikální parametry ocelí* [online]. [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: <http://ottp.fme.vutbr.cz/users/stetina/disertace/kapitola-7.htm>
- [16] *Pandat Software* [online]. Wisconsin, USA, 1996 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.computherm.com/>
- [17] *MTDATA: Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.npl.co.uk/science-technology/mathematics-modelling-and-simulation/mtdata/>
- [18] *FactSage: The Integrated Thermodynamic Databank System* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.factsage.com/>
- [19] SAUNDERS, N. a A. P. MIODOWNIK. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. New York: Pergamon, 1998. ISBN 00-804-2129-6.
- [20] HABÁŇOVÁ, J. *Studium tepelných kapacit ocelí metodou DSC*. Ostrava, 2015. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [21] GALLAGHER, P. K., M. E. BROWN a R. B. KEMP. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. New York: Elsevier, 2003. ISBN 04-448-2088-4.
- [22] ŠESTÁK, J. *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek: teoretická termická analýza*. Praha: Academia, 1982.
- [23] HATAKEYAMA, T. a Z. LIU. *Handbook of thermal analysis*. New York: Wiley, 1998. ISBN 04-719-8363-2.

- [24] ŠTARHA, P. a Z. TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. [cit. 2017-02-16]. Dostupné také z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [25] ŠIMON, P., S. ŠVESTÍK, E. SMRČKOVÁ a M. PALOU. *Charakterizácia DSC kriviek: Študijné materiály*. Bratislava, 2001.
- [26] BOETTINGER, W. J., U. R. KATTNER, K. W. MOON a J. H. PEREPEZKO. *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. Washington, DC.: National Institute of Standards and Technology, 2006.
- [27] *SETARAM instrumentation: Commissioning use maintenance*. France, 2009.
- [28] *MHTC 96 (High Temperature Calorimetry)* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.setaram.com/setaram-products/calorimetry/high-temperature-drop-calorimetry/mhtc-96>
- [29] SMETANA, B., M. ŽALUDOVÁ, M. TKADLEČKOVÁ, et al. *Experimental verification of hematite ingot mould heat capacity and its direct utilisation in simulation of casting process*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013, **112**(1), 473-480. DOI: 10.1007/s10973-013-2964-z. ISSN 1388-6150. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-013-2964-z>
- [30] HENDL, J. *Přehled statistických metod: analýza a metaanalýza dat*. 4., rozš. vyd. Praha: Portál, 2012. ISBN 978-80-262-0200-4.
- [31] FERJENČÍK, J. *Základy statistických metod v sociálních vědách*. 3. vyd. Košice, 2009. ISBN 9788070977392.
- [32] KARGUL, T., E. WIELGOSZ a J. FALKUS. *Application of Thermal Analysis Tests Results in the Numerical Simulations of Continuous Casting Process*. Archives of Metallurgy and Materials. 2015, **60**(1). DOI: 10.1515/amm-2015-0035. ISSN 2300-1909. Dostupné také z: <http://www.degruyter.com/view/j/amm.2015.60.issue-1/amm-2015-0035/amm-2015-0035.xml>
- [33] WIELGOSZ, E., T. KARGUL a J. FALKUS. *Comparison of experimental and numerically calculated thermal properties of steels*. METAL 2014. Brno, 2014.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A VELIČIN

ΔT	rozdíl teplot	[-]
A_b	Amplituda blanku	[μV]
A_c	Amplituda vzorku	[μV]
A_s	Amplituda standardu	[μV]
bcc	Mřížka kubická, prostorově centrovaná (body central cubic)	[-]
c	Měrná tepelná kapacita	[$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$]
C	Pravá tepelná kapacita	[$J \cdot K^{-1}$]
C	Uhlík	[-]
\bar{C}	Střední tepelná kapacita	[$J \cdot K^{-1}$]
C_m	Molární tepelná kapacita	[$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
C_{PC}	Tepelná kapacita standardu	[$J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$]
$C_{p, exp.}$	Experimentálně získaná měrná tepelná kapacita	[$J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$]
$C_{p,m}$	Molární tepelná kapacita za konstantního tlaku	[$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
C_p	Tepelná kapacita za konstantního tlaku	[$J \cdot K^{-1}$]
\bar{C}_p	Střední tepelná kapacita vzorku	[$J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$]
CP, TC	Teoreticky vypočítaná měrná tepelná kapacita	[$J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$]
C_v	Tepelná kapacita za konstantního objemu	[$J \cdot K^{-1}$]
$C_{v,m}$	Molární tepelná kapacita za konstantního objemu	[$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
CALPHAD	Computer Compling of Phase Diagrams and Thermochemistry	[-]
Cem.	Cementit	[-]
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie	[-]
fcc	Mřížka kubická, plošně centrovaná (face central cubic)	[-]
Fe	Železo	[-]
Fe_3C	cementit	[-]

Fe_α	Železo alfa	[-]
Fe_γ	Železo gamma	[-]
Fe_δ	Železo delta	[-]
H	entalpie	[J]
hf-DSC	Heat-flux DSC	[-]
m	Hmotnost	[kg]
m_c	Hmotnost vzorku	[g]
m_s	Hmotnost standardu	[g]
n	Látkové množství	[mol]
Q	Teplo	[J]
Q_b	Plocha úměrná teplu přijatému systémem při měření blanku	[$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]
Q_c	Plocha úměrná teplu přijatému systémem při měření vzorku	[$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]
Q_p	Teplo za stálého tlaku	[J]
Q_s	Plocha úměrná teplu přijatému systémem při měření standardu	[$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]
Q_v	Teplo za stálého objemu	[J]
T	Termodynamická teplota	[K]
t_{av}	Tavenina	[-]
x	Molární zlomek složky A	[-]
y	Molární zlomek složky B	[-]

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli A v teplotním rozmezí 200-1300 °C	23
Tabulka 2: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli A v teplotním rozmezí 1300-1600 °C	25
Tabulka 3: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli B v teplotním rozmezí 200-1300 °C	28
Tabulka 4: Experimentální a teoretické hodnoty tepelné kapacity oceli B v teplotním rozmezí 1300-1600 °C	31

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Prostorové modely krystalických mřížek	3
Obrázek 2: Metastabilní diagram Fe – Fe ₃ C	4
Obrázek 3: Fázový diagram reálné oceli v nízkoteplotní oblasti	6
Obrázek 4: Fázový diagram reálné oceli ve vysokoteplotní oblasti	6
Obrázek 5: Hf-DSC kalorimetr	11
Obrázek 6: Schéma měření tepelné kapacity metodou „continuous“	13
Obrázek 7: Schéma měření tepelné kapacity metodou „stepwise“	13
Obrázek 8: Dodaná válcová tyč (vpravo) a nařezaný váleček pro analýzu (vlevo)	15
Obrázek 9: Experimentální zařízení Setaram MHTC 96 Line	16
Obrázek 10: Schéma měřicí aparatury experimentálního zařízení Setaram MHTC 96 Line ..	17
Obrázek 11: Schéma 3D DSC senzoru	17
Obrázek 12: Obroušený vzorek oceli, korundové víčko, korundový „sleeve“, Pt kelímek a Pt víčko	18
Obrázek 13: Zvolený teplotní program pro měření v nízkoteplotní oblasti (ocel v pevné fázi)	19
Obrázek 14: Zvolený teplotní program pro měření ve vysokoteplotní oblasti (až do oblasti taveniny oceli)	19
Obrázek 15: Experimentálně získaný tepelný tok oceli A při prvním ohřevu a z něj programem Calisto vypočítaná Cp, exp.	20
Obrázek 16: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli A v teplotním rozmezí 200-1300 °C	24
Obrázek 17: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli A v teplotním rozmezí 1300-1600 °C	26
Obrázek 18: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli B v teplotním rozmezí 200-1300 °C	29

Obrázek 19: Experimentálně naměřená a teoreticky vypočítaná tepelná kapacita oceli B v teplotním rozmezí 1300-1600 °C	32
Obrázek 20: Experimentálně naměřená tepelná kapacita oceli A a B v teplotním rozmezí 200-1300 °C	33
Obrázek 21: Experimentálně naměřená tepelná kapacita oceli A a B v teplotním rozmezí 1300-1600 °C	34